



Apports de la géochimie des gaz rares à la surveillance des sites de séquestration géologique de CO₂

Stéphane Lafortune

► To cite this version:

Stéphane Lafortune. Apports de la géochimie des gaz rares à la surveillance des sites de séquestration géologique de CO₂. Géochimie. Institut de physique du globe de paris - IPGP, 2007. Français. NNT : . tel-00269264

HAL Id: tel-00269264

<https://theses.hal.science/tel-00269264>

Submitted on 2 Apr 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2007

Thèse

Apports de la géochimie des gaz rares à la surveillance des sites de séquestration géologique de CO₂

Présentée devant

L'institut de physique du globe de Paris (IPGP)

Pour obtenir

Le grade de docteur

Formation doctorale

Géochimie fondamentale et appliquée

Ecole doctorale

Ecole doctorale sciences de la terre de l'IPGP

Par

Stéphane LAFORTUNE

Soutenue publiquement le 30 novembre 2007 devant la commission d'examen

Jury	Pierre AGRINIER	Physicien (IPGP) - directeur de thèse
	Alain BONNEVILLE	Physicien (IPGP) - président du jury
	Hubert CATALETTE	Ingénieur Chercheur (EDF) - examinateur
	Bernard LAVIELLE	Directeur de Recherche (CNAB) - rapporteur
	Manuel MOREIRA	Professeur (Université Paris 7) - directeur de thèse
	Philippe SARDA	Professeur (Université Paris 11) - rapporteur

RESUME

Le dernier rapport du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat), a qualifié de *très vraisemblable* la responsabilité des activités humaines sur l'évolution de la température moyenne à la surface de la Terre, constatée depuis le début du vingtième siècle. Les émissions atmosphériques anthropiques, issues de la combustion des énergies fossiles, sont responsables chaque année de l'émission de quantités de plus en plus importantes de gaz à effet de serre, et notamment de dioxyde de carbone.

Afin d'être en mesure de respecter les engagements pris en matière de réduction des émissions atmosphériques, tout en permettant la poursuite raisonnée de l'exploitation des énergies fossiles, notamment pour les pays en plein développement économique, il est envisagé de stocker (séquestrer) le dioxyde de carbone produit au niveau de grandes plates-formes industrielles, dans des réservoirs géologiques, c'est-à-dire des roches poreuses et perméables. Bien qu'étant inspirée de nombreux exemples naturels, la séquestration géologique du dioxyde de carbone doit être étudiée en termes de faisabilité et d'intérêt, l'objectif étant de piéger durablement les gaz stockés.

Dans le cadre de ce doctorat, nous nous sommes concentrés sur la surveillance des sites de séquestration, afin d'être en mesure de contrôler la stabilité et l'efficacité des stockages géologiques dans le temps, et de détecter le plus rapidement possible les éventuelles fuites. Notre travail a consisté à développer une méthodologie de surveillance reposant sur l'étude des gaz rares. Nous avons été amenés à concevoir un nouvel outil pour l'analyse des gaz rares dissous dans des échantillons d'eau, la ligne Garodiox, puis à valider cet instrument sur l'étude d'un lac de cratère volcanique, le lac Pavin en Auvergne (France). Enfin, nous avons choisi d'illustrer la méthodologie de surveillance que nous proposons, à l'aide du contrôle de l'intégrité de l'accumulation naturelle de dioxyde de carbone de Montmiral, dans le département de la Drôme (France).

Les résultats obtenus soulignent la faisabilité et l'intérêt de la mise en place d'une telle méthodologie de surveillance au droit des sites de séquestration géologique du dioxyde de carbone.

Mots clés : CO₂, effet de serre, gaz rares, Montmiral, lac Pavin, séquestration géologique, surveillance géochimique.

SUMMARY

NOBLE GAS GEOCHEMISTRY TO MONITOR CO₂ GEOLOGICAL STORAGE

According to the last IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) report, a probability of 90 % can be now established for the responsibility of the anthropogenic CO₂ emissions for the global climate change observed since the beginning of the 20th century.

To reduce these emissions and keep producing energy from coal, oil or gas combustions, CO₂ could be stored in geological reservoirs like aquifers, coal beds, and depleted oil or gas fields. Storing CO₂ in geological formations implies to control the efficiency and to survey the integrity of the storages, in order to be able to detect the possible leaks as fast as possible.

Here, we study the feasibility of a geochemical monitoring through noble gas geochemistry. We present (1) the development of a new analytical line, Garodiox, developed to extract quantitatively noble gas from water samples, (2) the testing of Garodiox on samples from a natural CO₂ storage analogue (Pavin lake, France) and (3) the results of a first field work on a natural CO₂ accumulation (Montmiral, France).

The results we obtain and the conclusions we draw, highlight the interest of the geochemical monitoring we suggest.

Keywords: CO₂, geochemical monitoring, geological storage, greenhouse effect, Montmiral, noble gas, Pavin lake.

SOMMAIRE

Résumé	3
Summary	3
Sommaire	5
Introduction	9
Partie 1 Changement climatique global : rôle des activités anthropiques et solutions envisagées	11
1.1 Introduction	15
1.2 « La Terre se réchauffe »	16
1.3 Qu'est ce que l'effet de serre ?	20
1.3.1 Premières expérimentations et premières interprétations	21
1.3.2 Evolution vers la notion actuelle	21
1.3.3 Vers une vision globale de l'évolution des teneurs atmosphériques en CO ₂	22
1.3.4 Importance des gaz à effet de serre	23
1.3.5 Quels sont les gaz à effet de serre ?	24
1.3.5 a La vapeur d'eau	24
1.3.5 b Le dioxyde de carbone	25
1.3.5 c Le méthane	25
1.3.5 d Le protoxyde d'azote	25
1.3.5 e L'ozone	25
1.3.5 f Les halocarbures	26
1.3.5 g L'hexafluorure de soufre	26
1.4 Les gaz à effet de serre ne sont pas les seuls acteurs atmosphériques de l'effet de serre	27
1.5 Evaluation des impacts des activités humaines	27
1.5.1 Une évaluation plus complexe qu'il n'y paraît	27
1.5.2 Estimation des impacts des activités humaines prises dans leur globalité	27
1.5.3 Notion de forçage radiatif	28
1.6 Vers une maîtrise des rejets anthropiques ?	29
1.6.1 Une volonté politique à l'échelle mondiale	29
1.6.2 Les solutions envisagées pour lutter contre les émissions de CO ₂	30
1.7 La séquestration géologique du dioxyde de carbone : présentation, enjeux et difficultés	31
1.7.1 La séquestration du CO ₂ : une solution politique et économique « provisoire »	31
1.7.2 Les différentes séquestrations envisageables	31
1.7.2 a Les séquestrations géologiques	31
1.7.2 b Autres types de séquestrations	33
1.7.3 Une solution limitée, à l'étude sur des sites pilotes	33
1.8 Conclusion	35
Partie 2 Des gaz rares comme outils pour surveiller les sites de séquestration géologique de CO ₂	37
2.1 Introduction	41
2.2 Surveillance des sites de séquestration de CO ₂	42
2.2.1 Qu'est ce qu'un site de séquestration géologique ?	42
2.2.2 Illustration à l'aide d'un modèle bidimensionnel	43
2.2.2 a Présentation	43
2.2.2 b Contexte d'exploitation	44
2.2.2 c Les différents types de surveillance envisageables	45
2.3 Apports des gaz rares à la surveillance des sites de séquestration	47
2.3.1 Notions de transport en milieu poreux	47
2.3.2 Parvenir à prévoir et prévenir les fuites de CO ₂	48
2.3.2 a A la recherche de traceurs conservatifs	48
2.3.2 b Intérêt des gaz rares	48
2.4 Conclusion	56

Partie 3 Ligne Garodiox : conception et construction d'un nouvel outil d'analyse des gaz rares	57
3.1 Introduction	61
3.2 Pourquoi concevoir un nouvel outil d'analyse ?.....	62
3.3 Choix de la matière	62
3.4 Mise sous vide	63
3.4.1 Eléments clefs	63
3.4.2 Pompes à vide.....	63
3.4.2 a Pompe volumétrique	64
3.4.2 b Pompe à entraînement	64
3.4.2 c Pompe à fixation.....	65
3.4.3 Mesure du vide.....	67
3.4.3 a Par quel moyen mesurer le vide ?	67
3.4.3 b Principe de fonctionnement d'un capteur de pression Baratron	67
3.5 Organisation.....	69
3.5.1 Extraction des échantillons.....	69
3.5.1 a Cas des échantillons rocheux.....	69
3.5.1 b Cas des échantillons gazeux.....	70
3.5.1 c Cas des échantillons liquides	71
3.5.2 Purification des gaz	73
3.5.2 a Purification à chaud sur de la mousse de titane	73
3.5.2 b Piégeage spécifique de l'hydrogène	74
3.5.2 c Remarque concernant les échantillons riches en hydrocarbures	75
3.5.3 Mise au point d'un piège cryogénique thermorégulé	75
3.5.3 a Présentation du dispositif conçu pour la ligne Garodiox.....	75
3.5.3 b Présentation technique du système cryogénique adopté	77
3.5.3 c Calibration, obtention des courbes étalon de désorption	79
3.5.4 Analyse par spectrométrie de masse.....	83
3.5.4 a Mesures des concentrations des échantillons en gaz rares et détermination des rapports d'abondance	83
3.5.4 b Mesures des rapports isotopiques pour les gaz rares.....	85
3.5.5 Automatisation partielle de la ligne	85
3.6 Montage de la ligne Garodiox	86
3.6.1 Présentation chronologique	86
3.6.2 Tests d'étanchéité.....	88
3.6.2 a Recherches de fuites à l'aide des pompes à vide.....	88
3.6.2 b Recherche de microfuites par détection d'hélium ^4He	88
3.7 Conclusion	89
Partie 4 Analyse des gaz rares dissous dans de l'eau : conception et validation d'un système d'extraction	91
4.1 Introduction	95
4.2 Présentation du lac Pavin.....	96
4.2.1 Aspects limnologiques	96
4.2.2 Un analogue simple des sites de séquestration ?	98
4.2.2 a Détermination des concentrations d'équilibre avec l'atmosphère.....	99
4.2.2 b Concentrations en espèces dissoutes dans les eaux du lac Pavin.....	101
4.2.2 c Remarques sur l'origine du CO_2 dissous présent au fond du lac.....	106
4.2.3 Intérêt de l'étude du lac Pavin	107
4.2.3 a Analogie morphologique	107
4.2.3 b Une étude préliminaire à fort potentiel.....	108
4.3 Techniques de prélèvement et d'échantillonnage	109
4.3.1 Nécessité d'une technique adaptée	109
4.3.2 Synthèse bibliographique des techniques envisageables	109

Sommaire

4.3.2 a Techniques de prélèvement des eaux en lacs ou océans	110
4.3.2 b Techniques de prélèvement des eaux en nappes aquifères.....	112
4.3.3 Méthode d'échantillonnage retenue.....	113
4.3.3 a Dispositif de prélèvement des eaux	113
4.3.3 b Remarques importantes sur l'utilisation des tubes en cuivre.....	114
4.3.4 Raccordement des échantillons à la ligne Garodiox	117
4.4 Conception d'un système d'extraction des gaz rares dissous	119
4.4.1 Pourquoi concevoir un système d'extraction ?	119
4.4.1 a Limites d'utilisation de la ligne d'étude Garodiox	119
4.4.1 b Le problème de l'eau.....	119
4.4.2 Comment concevoir un système d'extraction ?	120
4.4.2 a Détente des échantillons d'eau sous pression.....	122
4.4.2 b Piégeage de la vapeur d'eau.....	122
4.4.3 Conception de notre système d'extraction	125
4.4.3 a Présentation du système d'extraction mis en place	125
4.4.3 b Un système flexible, adaptable à d'autres cas d'étude	129
4.5 Validation.....	130
4.5.1 Premiers essais au laboratoire	130
4.5.2 Validation à l'aide des échantillons collectés.....	130
4.5.2 a Une première limite liée à la méthode d'échantillonnage.....	130
4.5.2 b Une seconde limite liée à la méthode d'analyse	133
4.5.3 Conclusions sur le domaine de validité	136
4.6 Analyser les gaz rares dissous dans l'eau avec la ligne Garodiox.....	137
4.7 Conclusion	140
Partie 5 Contrôle de l'intégrité d'un réservoir naturel de CO ₂ à l'aide de la géochimie des gaz rares	141
5.1 Introduction	145
5.2 Contexte général et historique	146
5.3 Choix de notre zone d'étude	146
5.4 Exploitation industrielle du site de Montmiral	148
5.5 Définition de l'utilisation du site de Montmiral dans le cadre de notre étude	149
5.5.1 Présentation de la démarche adoptée	149
5.5.2 Description du système hydrogéologique.....	150
5.6 Campagne de prélèvement des eaux.....	152
5.6.1 Localisation des points de prélèvement	152
5.6.2 Techniques d'échantillonnage	154
5.7 Résultats.....	157
5.7.1 Caractérisation du réservoir de dioxyde de carbone	157
5.7.2 Etude des aquifères au droit du réservoir de CO ₂	158
5.7.2 a Définition de trois domaines hydrogéologiques d'étude.....	159
5.7.2 b Analyse des résultats obtenus	160
5.7.2 c Essai de traçage de la contamination constatée	164
5.8 Conclusion	167
Conclusions générales.....	169
Bibliographie	173
Liste des figures.....	181
Liste des tableaux	183
Liste des équations.....	183
Annexes	185

INTRODUCTION

Le dix-neuvième siècle marque l'entrée de la France dans la révolution industrielle. Imitant la Grande-Bretagne et la Belgique, la société française découvre la machine de Watt et l'industrie de la vapeur, forte consommatrice de charbon. L'industrie sidérurgique prend son envol et les mines de charbon se multiplient pour répondre à la demande énergétique croissante d'une société historiquement agraire, en pleine mutation. Une nouvelle économie reposant sur le charbon voit le jour, la société industrielle moderne commence à se développer et à s'étendre au vieux continent, avant d'atteindre les Etats-Unis d'Amérique. Les grands bassins houillers sont alors exploités sous formes de mines, aux noms parfois tristement célèbres, véritables cœurs économiques pour des régions entières.

S'en suit au début du vingtième siècle, l'entrée dans une nouvelle ère : celle de l'or noir. Edwin Drake inaugure, le 27 août 1859, le premier forage pétrolier à but commercial et donne naissance à l'industrie pétrolière, véritable pilier de l'économie mondiale contemporaine. Un peu hésitante et en grande partie réservée à des usages industriels dans un premier temps, l'utilisation du pétrole se démocratise et atteint progressivement l'état que nous lui connaissons actuellement.

Le vingtième siècle marque aussi la diversification des sources d'énergie : l'utilisation de l'énergie hydraulique, nucléaire ou dite renouvelable développe l'offre énergétique, mais le recours au pétrole reste important, notamment en matière de transport.

Charbon et pétrole sont avec le gaz « naturel » des énergies fossiles, étapes plus ou moins matures de la dégradation de la matière organique piégée dans des roches. Ce sont des réserves souterraines de carbone d'origine organique. Suite aux phénomènes de dégradation, pétrole et gaz naturel (encore nommés *hydrocarbures*) vont le plus souvent migrer dans le sous-sol géologique, de roches mères dans lesquels ils ont été produits, vers des roches réservoirs, où ils vont s'accumuler pour donner naissance à des gisements, potentiellement exploitables par l'Homme. Une roche réservoir se caractérise par une bonne porosité, c'est-à-dire par un volume libre (parfois initialement occupé par de l'eau) dans lequel le pétrole et/ou le gaz vont pouvoir s'accumuler, mais aussi par un système de couverture géologique, c'est-à-dire une roche imperméable (argile, évaporite, grès bien cimenté...) empêchant une migration plus poussée du pétrole et du gaz.

La mise en production de gisements de charbon, conduit l'Homme à construire des mines. Celles du pétrole ou du gaz, le conduisent (en conditions normales) à forer au-delà des couvertures géologiques, à la recherche des roches réservoirs, en développant des champs de forages pétroliers atteignant très souvent des profondeurs de plusieurs kilomètres.

La combustion des réserves naturelles exploitées de carbone fossile est à l'origine d'une libération significative de carbone dans l'atmosphère, sous forme de dioxyde de carbone (CO_2). Cette libération d'origine anthropique constitue un nouvel *apport atmosphérique* dans le cycle naturel de cet atome.

L'apport anthropique annuel de dioxyde de carbone dans l'atmosphère est estimé à 7,2 gigatonnes de carbone¹. De nombreuses études ont été et sont encore menées pour parvenir à déterminer le déséquilibre potentiel qu'engendre cet apport sur le cycle global du carbone : la quantité émise sous forme de CO_2 par les Hommes est-elle totalement ou partiellement recyclée, ou bien s'accumule-t-elle dans l'atmosphère ?

Il est très important de parvenir à répondre à cette question, car le dioxyde de carbone est connu comme étant un gaz à effet de serre, c'est-à-dire qu'il intervient dans la régulation de la température à la surface de la Terre. En se concentrant uniquement sur l'effet engendré par le dioxyde de carbone, une augmentation de sa concentration atmosphérique entraînerait une augmentation de son importance dans la régulation de la température à la surface de la Terre. La

¹ La référence de masse pour le calcul est l'atome de carbone, et non la molécule de dioxyde de carbone.

température évoluerait alors globalement dans le sens d'une augmentation. Cette démonstration est toutefois biaisée quand on observe l'ensemble des perturbations d'origine humaine, dont il a été montré que certaines, prises indépendamment, ont tendance à jouer dans le sens d'une augmentation de la température de la surface de la Terre, alors que d'autres influenceraient sa diminution. Certaines perturbations ont été identifiées comme présentant un effet double, tantôt dans le sens d'une augmentation de la température, tantôt dans le sens d'une diminution, parfois à des échelles différentes.

Quoiqu'il en soit, la lecture d'enregistrements naturels de l'évolution, à l'échelle des derniers cycles de grandes glaciations, de la température à la surface de la Terre et la relation mise en évidence, sur ces mêmes enregistrements, entre la quantité atmosphérique de dioxyde de carbone et la valeur de la température, ont conduit la communauté scientifique internationale à être particulièrement attentive aux conséquences climatiques globales que pourrait engendrer l'apport atmosphérique anthropique de carbone.

Grâce à des chroniques de mesures débutées dans les années 1960, Charles D. Keeling a montré que la quantité de dioxyde de carbone contenue dans l'atmosphère n'a cessé de croître. Cette observation a constitué, pour une très grande partie de la communauté scientifique internationale, l'un des premiers témoignages de l'impact direct des activités humaines. La première conférence sur le climat de 1979, le sommet de la Terre de Rio de Janeiro en 1992, puis la présentation du protocole de Kyoto en 1997, ont constitué autant d'étapes (additionnées à de nombreuses autres non citées ici) dans la prise de conscience de l'enjeu par les politiques.

Pour être respectés, les objectifs chiffrés de réduction des émissions de CO₂, annoncés lors de ces grandes conférences, nécessitent des politiques actives en matière d'énergie et d'environnement. S'il apparaît clairement que le mode de vie du système occidental n'est pas viable à l'échelle de la planète, et qu'il sera nécessaire dans un futur proche de renoncer aux sources actuelles et classiques d'énergie, des solutions temporaires doivent être mises en place pour préparer au mieux la transition vers un approvisionnement énergétique plus respectueux de l'environnement.

La séquestration géologique, c'est-à-dire le stockage dans des couches géologiques réservoirs du dioxyde de carbone produit par l'Homme au niveau de grands sites industriels, apparaît comme une solution de repli, permettant de poursuivre l'exploitation des énergies fossiles en limitant toutefois les émissions de CO₂ dans l'atmosphère. L'objectif affiché est de parvenir à piéger durablement (à l'échelle des temps géologiques) le dioxyde de carbone dans le sous-sol. Même si l'injection de dioxyde de carbone est déjà réalisée depuis plusieurs dizaines d'années par les pétroliers, pour améliorer la production de champs en fin de vie, il reste à démontrer la faisabilité de tels stockages à l'échelle industrielle, et surtout à bien caractériser leur capacité de séquestration à long terme.

Ce travail de doctorat est associé au programme de recherches de l'Institut de Physique du Globe de Paris sur le stockage géologique du dioxyde de carbone. Il a pour objectif d'étudier l'un des volets de l'étude de faisabilité des sites de stockage anthropique, en étudiant plus particulièrement une méthode de surveillance géochimique envisageable, permettant de contrôler l'intégrité du système de stockage et de déceler les éventuelles fuites de gaz dans les formations géologiques voisines.

La présentation de ce mémoire s'articule autour de cinq parties marquant l'avancée progressive de notre travail, de la compréhension des enjeux retracée en première partie, à l'illustration à échelle réelle, en guise de dernière partie, de la faisabilité et de l'intérêt scientifique de la méthode de surveillance que nous avons étudiée. Nous présentons cette méthode de surveillance dans la deuxième partie du mémoire. Les troisièmes et quatrièmes parties, plus techniques et instrumentales, sont dédiées à la conception, la construction et la validation d'un nouvel outil analytique, point fort et marquant des trois années de doctorat.

Partie 1

**Changement climatique global :
rôle des activités anthropiques
et solutions envisagées**

1/

Changement climatique global : rôle des activités anthropiques et solutions envisagées

1.1 Introduction

1.2 « La Terre se réchauffe »

1.3 Qu'est ce que l'effet de serre ?

1.3.1 Premières expérimentations et premières interprétations

1.3.2 Evolution vers la notion actuelle

1.3.3 Vers une vision globale de l'évolution des teneurs atmosphériques en CO₂

1.3.4 Importance des gaz à effet de serre

1.3.5 Quels sont les gaz à effet de serre ?

1.3.5 a La vapeur d'eau

1.3.5 b Le dioxyde de carbone

1.3.5 c Le méthane

1.3.5 d Le protoxyde d'azote

1.3.5 e L'ozone

1.3.5 f Les halocarbures

1.3.5 g L'hexafluorure de soufre

1.4 Les gaz à effet de serre ne sont pas les seuls acteurs atmosphériques de l'effet de serre

1.5 Evaluation des impacts des activités humaines

1.5.1 Une évaluation plus complexe qu'il n'y paraît

1.5.2 Estimation des impacts des activités humaines prises dans leur globalité

1.5.3 Notion de forçage radiatif

1.6 Vers une maîtrise des rejets anthropiques ?

1.6.1 Une volonté politique à l'échelle mondiale

1.6.2 Les solutions envisagées pour lutter contre les émissions de CO₂

1.7 La séquestration géologique du dioxyde de carbone : présentation, enjeux et difficultés

1.7.1 La séquestration du CO₂ : une solution politique et économique « provisoire »

1.7.2 Les différentes séquestrations envisageables

1.7.2 a Les séquestrations géologiques

1.7.2 b Autres types de séquestrations

1.7.3 Une solution limitée, à l'étude sur des sites pilotes

1.8 Conclusion

1.1 Introduction

« Ce n'est pas parce qu'il fait froid qu'on n'est pas en plein dérèglement climatique : en même temps la neige dans les Alpes et 49° en Grèce, cela vient du réchauffement climatique. Depuis dix mois, nous sommes globalement à 1° ou 2° au-dessus des températures de saison. » Un début d'été 2007 plutôt maussade, semble avoir conduit l'un des plus importants (en nombre de tirages) hebdomadaires de programmes télévisés français à interviewer l'un des présentateurs météo de chacune des trois premières chaînes². La citation précédente est issue d'une des réponses publiées et illustre parfaitement la confusion qui existe entre les notions de climat et de météorologie, qui ne correspondent pas du tout aux mêmes échelles de temps et d'espace. Illustrer la notion de **changement climatique global** à l'aide d'événements « ponctuels » est une erreur, qui ne peut conduire qu'à des conclusions alarmistes, les événements majeurs étant, la plupart du temps, les seuls retenus dans la démonstration.

Alors que la météorologie s'intéresse au temps à l'instant actuel et à l'enregistrement de chroniques en des localisations précises et sur des échelles de temps plutôt réduites, la climatologie repose sur l'analyse de valeurs moyennes à très grande échelle de temps (plusieurs années, décennies, siècles...) et d'espace (comme celle d'un continent). Ces valeurs moyennes, qui sont bien évidemment obtenues en partie à partir des chroniques météorologiques, permettent de déterminer des tendances à faible fréquence (ou de premier ordre) soulignant l'évolution globale du climat pour une région donnée. Ces tendances à faible fréquence sont en météorologie occultées par d'autres tendances à plus fortes fréquences (de second ordre : les saisons par exemple), pouvant masquer sur les échelles de temps réduites et plus perceptibles humainement (jour, mois, année...) les variations globales du climat.

Il ne s'agit nullement ici de réfuter la théorie du changement climatique, de passer de l'extrême alarmiste à l'extrême négationniste, mais de tenter d'avancer à l'aide d'une démonstration solide. Ce n'est pas un événement météorologique ponctuel (tel qu'une canicule par exemple) qui doit alerter, car de tels événements ont toujours existé, mais c'est l'intégration de cet événement dans une réflexion plus large et sa comparaison avec les autres événements similaires déjà enregistrés qui doit servir d'appui à la réflexion sur l'évolution du climat. Les questions importantes à se poser sont par exemple les suivantes : observons-nous une modification de la fréquence d'apparition des événements similaires ? et/ou une modification de l'intensité de ces événements au cours du temps ?

Dans cette première partie, nous allons nous attacher à présenter les observations relevées par la communauté scientifique internationale afin d'établir notre propre démonstration, et de souligner l'importance du rôle de l'Homme. Nous terminerons par la présentation de certaines solutions concrètes qui peuvent être envisagées pour réduire l'impact anthropologique dans les changements observés.

² Télé Z n°1297, du 21 au 27 juillet 2007.

1.2 « La Terre se réchauffe »

Mai 2004. Afin de se faire entendre auprès du grand public, l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) lance sa campagne publicitaire : « Faisons vite, ça chauffe ! », afin d'inciter les français à la maîtrise de l'Energie et de les sensibiliser aux dérèglements climatiques ([6] Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), 2004).

En effet, depuis le début du vingtième siècle, une augmentation de la température à la surface de la Terre est constatée. Il est en fait possible d'individualiser deux périodes de réchauffement (la première entre 1900 et 1945, et la seconde depuis 1970) séparées par une période de baisse de la température de la surface de la Terre due à une diminution de l'ensoleillement ([35] Ducroux and Jean-Baptiste, 2004) (fig. 1.1). Il est important de noter que la température moyenne de la Terre³ au cours des âges géologiques n'est pas stable : elle varie au cours du temps. Des analyses géologiques (carottes glaciaires par exemple pour les périodes les plus récentes) permettent de déterminer l'évolution de la moyenne de la température à la surface de la Terre. Ce qui inquiète aujourd'hui les scientifiques et la communauté internationale, c'est qu'il semble que la vitesse à laquelle le réchauffement actuel observé se poursuit, est importante, et qu'à plus ou moins long terme des conséquences non négligeables pourraient influencer la vie de l'Homme et modifier son environnement.

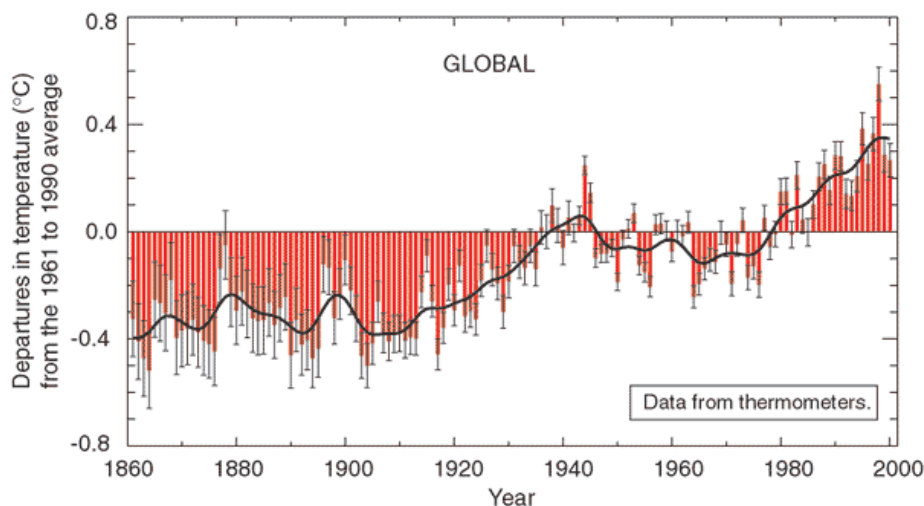


Figure 1.1 : Evolution de la température à la surface du globe (combinée terre et mer) entre 1861 et 2000 ([57] IPCC (GIEC), 2001)

En fait, l'augmentation de la température à la surface de la Terre n'est pas la seule variation observée. Le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) ([58] IPCC (GIEC), 2005), établi en 1988 par l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) et le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), a notamment pour mission d'évaluer la pertinence des informations disponibles sur l'avancée des connaissances en matière d'évolution du climat (compréhension des phénomènes, de leurs effets, des aspects socio-économiques, et aussi des méthodes d'atténuation des variations ou encore d'adaptation aux évolutions observées). Il a pour objectif la publication de rapports d'évaluation objectifs, devant servir d'ouvrages de référence aux scientifiques et gouvernants, et la réalisation d'un véritable état des connaissances pour une date donnée, sur tous les sujets touchant l'évolution du climat. Ce groupe d'experts a ainsi pu faire le

³ Cette valeur de température est obtenue pour une année, en faisant la moyenne de la température sur toute la surface de la Terre. Elle est déterminée par la moyenne (pondérée à l'aire) de la température en surface des océans, ou plus précisément dans les premiers mètres de profondeur des océans, et de la température de l'air à la surface des continents, mesurée à une hauteur de 1,50 mètre au-dessus du sol.

bilan des différentes observations réalisées sur l'ensemble du globe, permettant pour un certain nombre d'indicateurs de température, mais aussi pluviométriques et hydrogéologiques, de mieux visualiser les variations climatiques observées. Cette synthèse est présentée sur les figures suivantes (fig. 1.2).

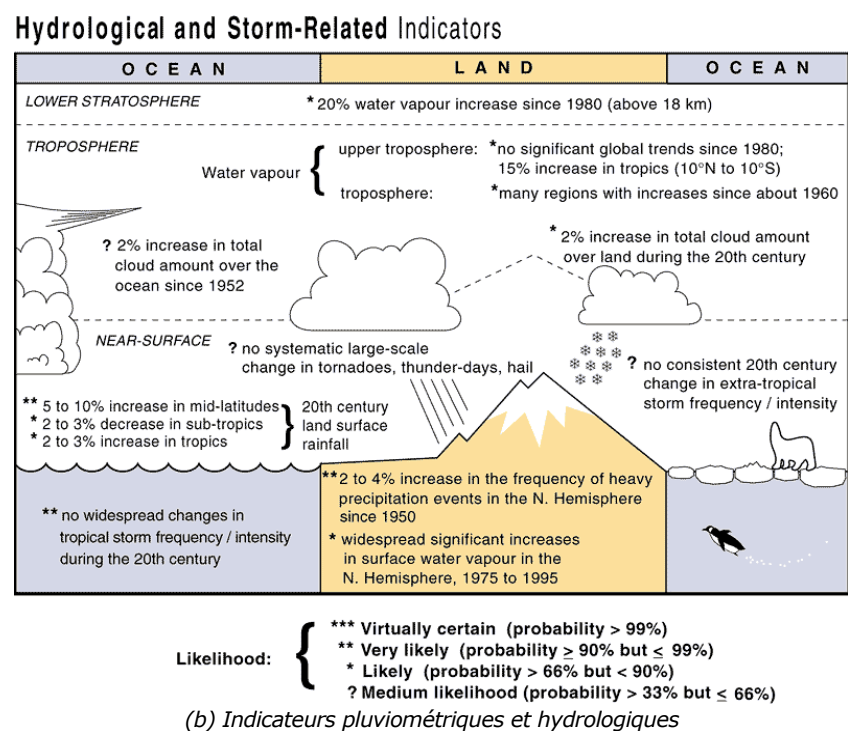
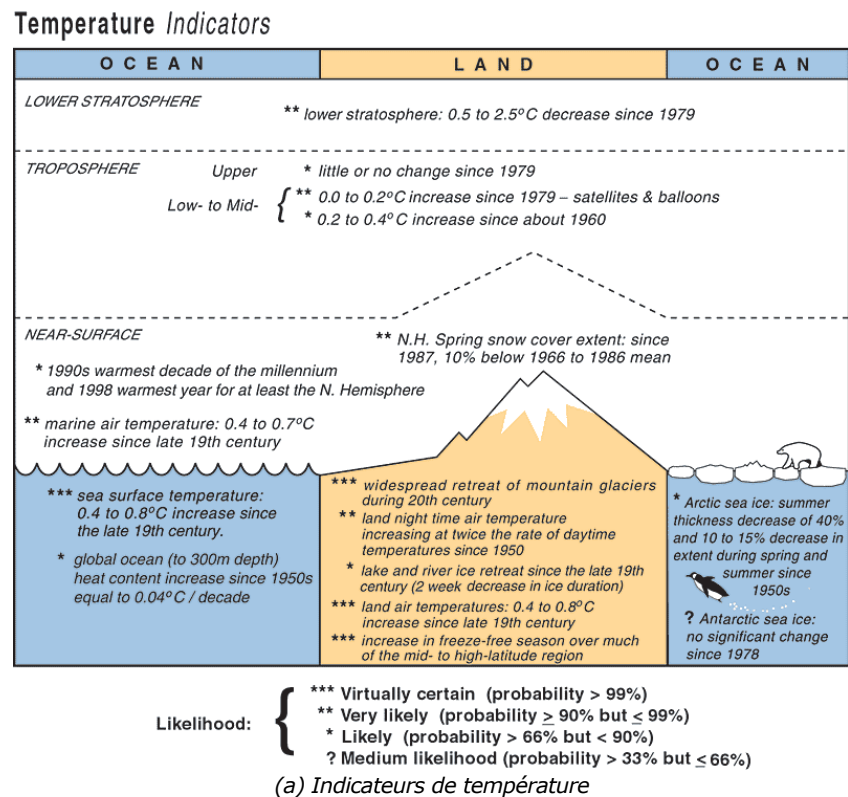
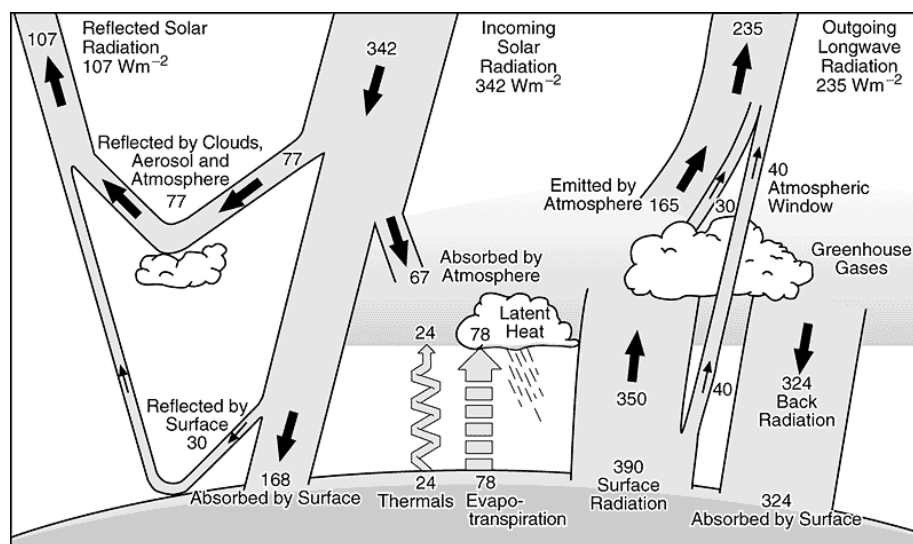


Figure 1.2 : Bilan des variations observées pour les indicateurs climatiques ([57] IPCC (GIEC), 2001)

On remarque sur la figure précédente (fig. 1.2a), que la variation de température observée dans l'atmosphère dépend de l'altitude considérée : les couches supérieures (stratosphère) se sont refroidies depuis 1979, alors que les couches inférieures se sont réchauffées (depuis la même date).

Les nombreuses observations réalisées sur la surface du globe, ou au niveau des océans vont dans le sens d'un réchauffement climatique en surface, que les scientifiques ont cherché à analyser afin d'en déterminer la ou les cause(s) possible(s). Pour mener à bien cette démarche, il est nécessaire de bien comprendre l'origine et la répartition des flux de chaleur dans le système thermodynamique Terre + atmosphère.

Le système Terre + atmosphère, peut être considéré de l'extérieur comme un système thermodynamique fermé, échangeant de l'énergie avec le reste de l'univers au moyen de flux radiatifs (i.e., de rayonnements électromagnétiques assurant le transport d'énergie sous forme d'ondes). Ce système cède de l'énergie à l'Espace par l'intermédiaire de flux radiatifs émis dans la gamme des infrarouges, et en perçoit principalement du Soleil par l'intermédiaire de flux radiatifs centrés sur le visible. Mais les échanges d'énergie n'ont pas lieu qu'avec l'extérieur, et il est donc très intéressant afin de tous les visualiser, de s'intéresser au bilan radiatif de la Terre présenté sur la figure suivante (fig. 1.3) et dans le tableau de la page suivante (tab. 1.1).



Valeurs en W/m^2 . Se reporter également au tableau suivant (tab. 1.1).

Figure 1.3 : Illustration du bilan radiatif terrestre ([64] Kiehl and Trenberth, 1997)

Référentiel	Flux radiatif reçu				Flux radiatif émis			
	Nature	Description	Valeur [W/m²]	% du flux reçu du soleil	Nature	Description	Valeur [W/m²]	% du flux reçu du soleil
Extérieur du système	Flux incident	Valeur totale	342	100	Flux incident réfléchi	Valeur totale	107	31 (albédo terrestre)
					Flux émis	Valeur totale	235	69
Gaz et particules fines de l'atmosphère	Flux incident absorbé		56	16,5	Flux incident réfléchi		15	~4
	Flux interne absorbé	Chaleur sensible (pertes de la surface par conduction)	24	-	Flux émis		165	48
Atmosphère globale (gaz, particules et nuages)	Flux émis absorbé	Flux énergétique émis pas la surface de la Terre et absorbé par l'atmosphère	350	-	Flux interne	Flux émis vers la surface du globe par l'ensemble de l'atmosphère (effet de serre)	324	-
Nuages	Flux incident absorbé	Absorption par les gouttelettes d'eau des nuages	11	~3,5	Flux émis		30	9
	Flux interne absorbé	Chaleur latente (énergie de condensation)	78	-	Flux incident réfléchi		62	18
Surface de la Terre	Flux incident absorbé		168	49	Flux incident réfléchi		30	9
					Flux émis	Absorbé par l'atmosphère	350	-
	Flux interne absorbé	Flux radiatif reçu de l'atmosphère (effet de serre)	324	Non absorbé par l'atmosphère (fenêtre atmosphérique)		40	12	
				Flux interne	Evapotranspiration	78	-	
			Perte de chaleur par conduction		24	-		

Nota bene : Ce tableau est une synthèse des données fournies par ([64] Kiehl and Trenberth, 1997).

Définitions : **Flux incident** : flux en provenance du soleil, reçu par le système Terre + atmosphère (T+atm) – **Flux incident réfléchi** : réflexion du flux incident reçu par le système T+atm – **Flux émis** : flux émis en direction de l'Espace par le système T+atm – **Flux interne** : échange d'énergie entre les différents réservoirs du système T+atm (*i.e.* : la surface de la Terre et l'atmosphère).

Tableau 1.1 : Bilan radiatif terrestre

La température à la surface du globe dépend directement des flux radiatifs auxquels cette surface est exposée. Le tableau précédent (tab. 1.1) permet de dresser le bilan des flux radiatifs reçus par la surface de la Terre :

- La surface de la Terre est tout d'abord exposée au flux radiatif incident n'ayant pas été réfléchi ou absorbé par l'atmosphère. Ce flux radiatif en provenance du Soleil est principalement compris dans les longueurs d'onde du domaine visible.
- La surface de la Terre perçoit un second rayonnement, qui correspond en fait à la partie du flux radiatif émis par la surface de la Terre (en direction de l'Espace) ayant été absorbée ou réfléchie au niveau de l'atmosphère : l'énergie libérée par la Terre lors de l'émission de ce flux radiatif infrarouge est en partie récupérée et redirigée vers sa surface par des composants atmosphériques. Ce flux « redirigé » vient s'ajouter au flux incident en provenance du Soleil et entraîne une élévation de la température de la surface, au-dessus des valeurs qui règneraient sur le globe, si le flux incident solaire était le seul à chauffer la surface de la Terre. Ce phénomène naturel est communément appelé : **l'effet de serre**.

La variation de la température de la surface du globe peut donc être associée à la variation de paramètres cosmiques qui peuvent influencer la valeur du flux solaire incident (il s'agit par exemple des fluctuations de l'activité solaire, ou bien de la vitesse de rotation de la Terre...), mais elle peut aussi être expliquée par une augmentation ou une diminution des teneurs des composés atmosphériques intervenant dans l'effet de serre.

Actuellement, les activités humaines participent à l'augmentation des teneurs atmosphériques de tels composés et sont même à l'origine de l'apparition dans l'atmosphère de nouveaux composés qui n'existaient pas à l'état naturel, mais dont le rôle dans le renforcement de l'effet de serre (renforcement d'origine humaine, anthropique) est très fortement suspecté. Cette influence humaine sur l'augmentation des teneurs de certains composés atmosphériques a été démontrée à l'aide de mesures étalées dans le temps, comme cela a pu être fait pour les principaux composés atmosphériques gazeux intervenant dans l'effet de serre : la plupart de ces « **gaz à effet de serre** » sont émis naturellement à la surface du globe (éruptions volcaniques, activité biologiques...) mais aussi et parfois dans des proportions relativement importantes par les activités humaines.

Avant de poursuivre notre présentation, nous nous proposons de revenir sur cette notion d'effet de serre en présentant l'historique des recherches menées au cours du siècle dernier, et en essayant de décrire le plus précisément possible ce phénomène.

1.3 Qu'est ce que l'effet de serre ?

La notion d'effet de serre, bien connue à l'heure actuelle, est héritée d'une expérience réalisée dans les années 1780 par le suisse **Horace Bénédict de Saussure** (1740-1799). Cette appellation a en fait été proposée à la suite de cette expérience, par le physicien français **Joseph Fourier** (1768-1830) et est fondée sur une analogie qui avait pour but de comparer l'enveloppe atmosphérique de la Terre, au vitrage d'une serre assurant l'augmentation de la température d'un milieu isolé et fermé par l'intermédiaire du rayonnement solaire (afin de favoriser entre autre la croissance végétale).

Aujourd'hui jugée par beaucoup malheureuse, cette analogie ne peut plus être considérée comme d'actualité, mais a toutefois laissé son nom à un phénomène que de nombreux chercheurs ont essayé de comprendre et ce depuis la fin du dix-huitième siècle.

1.3.1 Premières expérimentations et premières interprétations

L'expérience réalisée par Saussure consistait en la création d'un héliothermomètre constitué d'un emboîtement de cubes transparents contenant de l'air. L'objectif étant de montrer l'influence du rayonnement solaire sur la température de l'air contenue dans les cubes en les équipant chacun d'un thermomètre et en plaçant cet emboîtement soit dans des chaînes de montagnes, soit en plaines, afin d'étudier l'influence de la variation de l'altitude sur les résultats.

Analysant les résultats obtenus par Saussure, Joseph Fourier en est venu à comparer la Terre et son enveloppe atmosphérique aux cubes du savant suisse par l'intermédiaire de la remarque suivante : « La température [à la surface de la Terre] est augmentée par l'interposition de l'atmosphère, parce que la chaleur [i.e. le rayonnement solaire, au sens d'aujourd'hui] trouve moins d'obstacles pour pénétrer l'air, étant à l'état de lumière, qu'elle n'en trouve pour repasser dans l'air lorsqu'elle est convertie en chaleur obscure. » Par le terme de *chaleur obscure*, Fourier voulait ici parler du rayonnement infrarouge (invisible à l'œil nu) émis par la Terre.

C'est donc ce phénomène de différence d'aptitude de la chaleur à traverser l'atmosphère (liée à son état) qui, selon Fourier, permet d'expliquer en partie la valeur moyenne de la température régnant à la surface de la Terre. Selon lui, le rayonnement solaire assure l'échauffement de la surface de la Terre de façon hétérogène étant donnée l'inégale distribution des rayons solaires, et c'est l'action combinée des mouvements des masses atmosphériques et océaniques qui rend la distribution des températures plus uniforme ([37] Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS Lyon), 2001).

Fourier parvient ainsi à fournir une conclusion très voisine de celle adoptée actuellement par les scientifiques. Le phénomène est décrit, mais les causes ne sont pas encore connues exactement (Quelle est, par exemple, l'origine de la variation d'aptitude des rayonnements à franchir l'atmosphère ?).

1.3.2 Evolution vers la notion actuelle

Dans les années 1860, le physicien irlandais **John Tyndall** reprend les observations et réflexions de Saussure et Fourier en les associant aux analyses effectuées sur les propriétés optiques et radiatives des gaz et des vapeurs. Ainsi, en 1861, Tyndall souligne le rôle important de la vapeur d'eau sur la détermination des conditions climatiques : il est convaincu que toute variation de la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère se traduit par un changement climatique. De plus, il souligne en même temps le rôle du dioxyde de carbone (CO₂) qui, selon lui, agit dans le même sens.

D'autres études menées à cette époque ont permis de démontrer que la Terre émet un rayonnement et que les pertes d'énergie (véhiculée par ce rayonnement) vers l'extérieur sont régies par l'absorption du rayonnement infrarouge au niveau de l'atmosphère. Cette conclusion a été à l'origine d'une deuxième analogie, celle de la « couverture chauffante » : l'atmosphère se comporterait comme une couverture bloquant une partie du rayonnement émis par la Terre, entraînant l'échauffement de la surface de la planète (d'où l'ajout de l'adjectif « chauffante » pour décrire cette couverture).

Les travaux de Tyndall ont été confortés par ceux du scientifique suédois **Svante Arrhenius**, qui a mené des calculs en vue de déterminer l'importance du rôle du CO₂ dans le contrôle de la température terrestre. Il a ainsi estimé que la disparition totale du CO₂ contenu à son époque dans l'atmosphère, entraînerait une chute de la température à la surface de la Terre de l'ordre de 21°C. Il est ainsi parvenu à illustrer par ses calculs, l'influence de la quantité de CO₂ dans l'atmosphère sur la variation de la température à la surface de la Terre ([8] Arrhenius, 1896).

1.3.3 Vers une vision globale de l'évolution des teneurs atmosphériques en CO₂

En 1924, la publication de l'ouvrage intitulé *Die Klimate der Geologischen Vorzeit*, coécrit par **Alfred Wegener** et **Vladimir Köppen**, permet de renforcer l'intérêt porté par la communauté scientifique sur la reconstitution des climats du passé. Les années 1950 marquent le début de l'étude des carottes de glaces de l'Antarctique, dans lesquelles les bulles de gaz emprisonnées permettent de déterminer les concentrations passées de l'atmosphère en CO₂ (fig. 1.4).

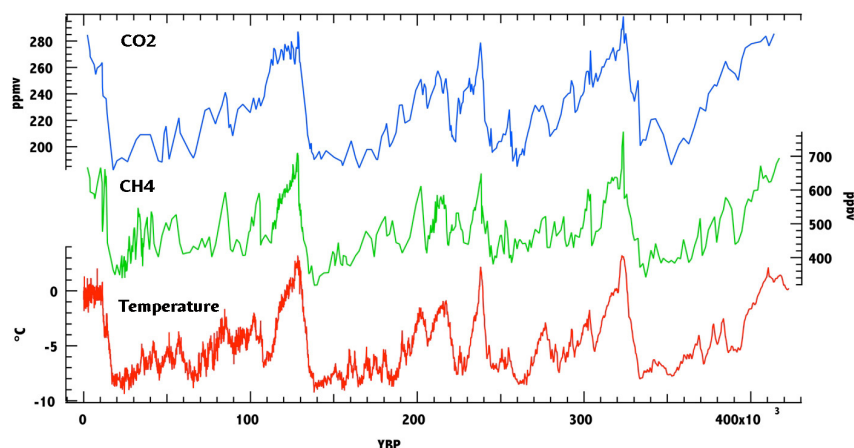


Figure 1.4 : Evolutions des concentrations en dioxyde de carbone, en méthane et de la température, obtenues à partir des analyses effectuées sur les carottes de glace du site de sondage antarctique de Vostock ([57] IPCC (GIEC), 2001)

Grâce aux données provenant des carottes de glace forées au niveau de la station antarctique russe Vostock (fig. 1.4), nous pouvons constater que la variation de la teneur atmosphérique en CO₂ évolue dans le même sens que celle de la température moyenne de surface estimée pour les différents âges accessibles (en revanche, la détermination du facteur déclenchant est encore à l'heure actuelle débattue). Nous constatons ainsi que lors du dernier maximum glaciaire (il y a 20 000 ans), les teneurs atmosphériques en CO₂ étaient voisines des 200 ppm, et que les teneurs estimées pour la dernière période interglaciaire précédente (il y a 120 000 ans) sont inférieures à 300 ppm.

Depuis 1958, à l'observatoire de Mauna Loa dans l'archipel d'Hawaii, les chercheurs de l'équipe de **Charles David Keeling** parviennent à mesurer, localement, les variations saisonnières et l'augmentation annuelle de la concentration en CO₂ atmosphérique. Ainsi, ils ont pu constater une augmentation régulière des teneurs en CO₂ depuis 1958 (où elles valaient environ 315 ppm) à l'heure actuelle (où elles sont supérieures à 370 ppm). Cette augmentation est confirmée par d'autres mesures, réalisées sur une plus courte durée, en d'autres points du globe (fig. 1.5).

Les teneurs atmosphériques en CO₂ ont donc dépassé le seuil des 300 ppm qui n'avaient pas été atteints lors de la dernière période interglaciaire. L'augmentation observée par Keeling est attribuée principalement aux activités anthropiques utilisant la combustion du carbone fossile comme source d'énergie. Cette combustion qui n'était responsable au début du vingtième siècle que de rejets en CO₂ estimés à 0,5 Gigatonnes de Carbone par an (Gt de C/an) et à 1,5 Gt de C/an dans les années 1950, et aujourd'hui à l'origine d'une libération dans l'atmosphère voisine des 7,2 Gt de C/an.

Parallèlement à cette augmentation des teneurs en CO₂, d'autres études ont permis de construire une courbe d'évolution de la température plus fine que celle présentée précédemment : nous pouvons constater que l'augmentation importante des teneurs atmosphériques en CO₂, observée depuis les années 1950, coïncide avec la deuxième phase du réchauffement actuel de la surface de la Terre, déjà évoquée tout au début de cette partie.

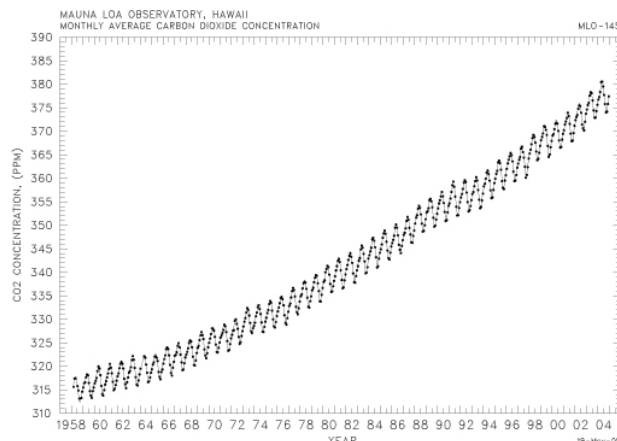
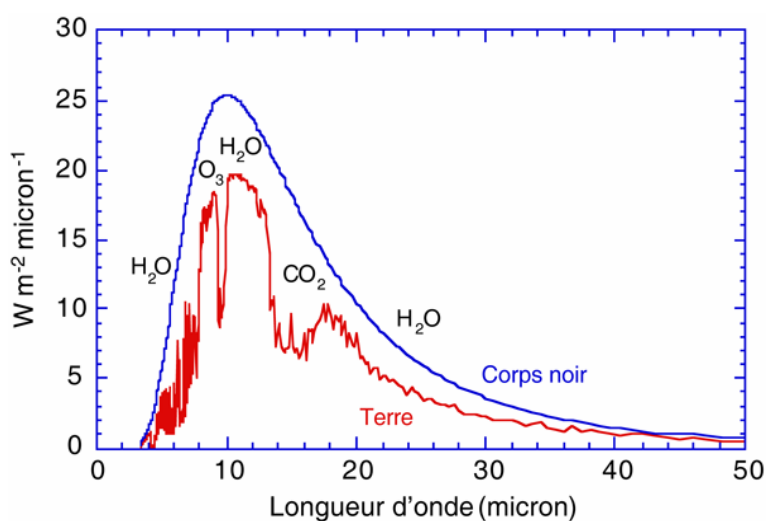


Figure 1.5 : Evolution de la concentration atmosphérique en dioxyde de carbone mesurée sur le site de l'observatoire de Mauna Loa à Hawaii ([63] Keeling and Whorf, 2004)

1.3.4 Importance des gaz à effet de serre

Nous avons déjà vu que le système Terre + atmosphère pouvait être considéré de l'extérieur comme un système thermodynamique fermé, échangeant de l'énergie avec le reste de l'Univers au moyen de flux radiatifs. La principale source d'énergie externe de ce système correspond à l'absorption du rayonnement solaire. Le flux radiatif en provenance du Soleil reçu sur l'ensemble du globe au sommet de l'atmosphère est estimé à 342 Watts par mètre carré (W/m^2), et ses longueurs d'onde sont centrées sur le domaine du visible (longueurs d'onde de 380 à 780 nm). L'albédo de la Terre (i.e. : l'inverse du rapport entre le flux solaire incident et le flux directement réfléchi par le système Terre + atmosphère) étant évalué à $3 \cdot 10^{-1}$, 30 % du flux incident émis par le Soleil et arrivant sur Terre est directement réfléchi vers l'Espace. Ainsi seuls 240 W/m^2 sont véritablement absorbés par le système. Ce flux radiatif absorbé peut ensuite en partie diffuser dans l'atmosphère avant d'atteindre la surface de la Terre.

L'équilibre énergétique du système est assuré par l'émission de la Terre vers l'Espace d'un rayonnement thermique dont le maximum se situe dans la gamme des longueurs d'onde de l'infrarouge, la quantité d'énergie émise par le système Terre + atmosphère devant être voisine de celle reçue du Soleil. Certains chercheurs se sont intéressés à la représentation du spectre de la lumière émise par ce système, en fonction de la longueur d'onde considérée (fig. 1.6).



Le spectre du corps noir est déterminé pour un corps à la même température de surface que la Terre.

Figure 1.6 : Effet des gaz à effet de serre sur la forme du spectre d'émission radiative terrestre ([64] Kiehl and Trenberth, 1997)

On constate que le spectre obtenu ne se superpose pas dans son ensemble à celui du corps noir (i.e., l'émetteur idéal qui rayonne un maximum d'énergie à chaque température et pour chaque longueur d'onde) qui a théoriquement la même température de surface que la Terre (environ 290 K). Il est en effet possible d'observer des baisses d'émission pour certaines longueurs d'onde, qui se trouvent correspondre aux longueurs caractéristiques des bandes d'absorption-émission de certaines des principales molécules gazeuses de l'atmosphère. Ainsi, une partie du flux radiatif émis par la Terre dans l'infrarouge est absorbé par des molécules de l'atmosphère, et est alors partiellement redirigé vers la surface de la Terre. Ce flux réémis vers la Terre s'ajoute au flux solaire incident et absorbé par le système, ce qui a pour conséquence d'accroître l'échauffement de la Terre (on estime que si ce flux réémis n'existait pas, la température moyenne de la surface de la Terre serait environ de 255 K, i.e. -18°C). Ces molécules absorbantes atmosphériques sont communément appelées « gaz à effet de serre », car elles agissent comme un isolant spécifique limitant les pertes thermiques et permettant de maintenir à la surface de la Terre, des températures favorables à notre existence.

1.3.5 Quels sont les gaz à effet de serre ?

Comme cela a déjà été présenté précédemment, un gaz à effet de serre se caractérise par sa propriété d'absorber les rayonnements infrarouges émis par la Terre en direction de l'Espace, et ainsi d'en rediriger une partie vers la surface du globe.

En volume, l'ensemble de ces gaz ne représente qu'un pourcent de l'atmosphère, ce sont principalement :

- La vapeur d'eau (H_2O) ;
- Le dioxyde de carbone (CO_2) ;
- Le méthane (CH_4) ;
- Le protoxyde d'azote (N_2O) ;
- L'ozone (O_3) ;
- Les halocarbures ($\text{C}_x\text{H}_y\text{X}_z$, où X désigne un atome de la famille des halogènes) ;
- L'hexafluorure de soufre (SF_6).

1.3.5 a La vapeur d'eau

La vapeur d'eau est le gaz qui, dans la liste citée ci-dessus, a l'action la plus importante sur le bilan radiatif de la Terre. Son temps de résidence en basse atmosphère est très court, car l'eau présente sous forme de vapeur dans l'atmosphère retombe très rapidement sur la surface du globe sous forme de pluie ou de neige. Mises à part les turbines des avions qui peuvent éventuellement perturber le cycle de l'eau stratosphérique (atmosphère supérieure), dont le temps de résidence dans l'atmosphère est de l'ordre de quelques années (par opposition à quelques semaines pour la basse atmosphère), l'influence directe des activités humaines sur le cycle de la vapeur d'eau est négligeable.

La vapeur d'eau joue un rôle primordial, car sa concentration va très rapidement réagir aux changements climatiques selon un processus qualifié de « rétroaction positive ». En effet, les molécules d'eau sous forme gazeuse dans l'atmosphère vont absorber le rayonnement infrarouge émis par la Terre, puis en rediriger une partie vers la surface du globe, entraînant ainsi une augmentation de la température. Cette augmentation de la température à la surface du globe et donc dans l'atmosphère voisine de cette surface, va conduire à l'augmentation de la tension de vapeur : la pression de vapeur de l'atmosphère augmente. Ainsi, l'effet de serre induit par la vapeur d'eau est accru, ce qui renforce l'échauffement en surface, et ainsi de suite... La vapeur d'eau est donc un véritable amplificateur des changements climatiques ([70] Le Treut and Jancovici, 2001).

La masse atmosphérique de vapeur d'eau joue aussi sur la valeur de l'albédo terrestre. Plus la masse de nuage est importante, c'est-à-dire plus la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère est grande, plus l'albédo terrestre est fort.

1.3.5 b Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone a pour origine les réactions impliquant les carbonates, la combustion des forêts, la respiration animale et végétale, les émissions volcaniques et depuis la révolution industrielle, les activités humaines impliquant l'utilisation des combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel).

Bien que la teneur atmosphérique de ce gaz soit faible, il joue un rôle très important dans l'effet de serre car il a une grande capacité d'absorption du rayonnement infrarouge, et car il ne réagit pas chimiquement dans l'atmosphère, c'est-à-dire qu'il n'est pas dégradé, mais conservé. Son temps de résidence atmosphérique est estimé à 200 ans, et est régi par le cycle du carbone et les flux existants entre les différents réservoirs naturels (atmosphère, océan, sol et sous-sol) ([80] Nicolas, 2004).

1.3.5 c Le méthane

Le méthane est produit par la décomposition de la matière organique en absence d'oxygène (anaérobie). Sa présence dans l'atmosphère a pour principales origines : les marais, les rizières, les flatulences des ruminants, les décharges d'ordures ménagères et enfin, les fuites du gaz naturel contenu au sein de réservoirs géologiques (dont les mines de charbon et leurs tristement célèbres poches de grisou). La concentration atmosphérique du méthane est très faible (de l'ordre de 1,8 ppm) et son temps de résidence est réduit à une dizaine d'années du fait de sa très forte réactivité chimique : dans l'atmosphère, le méthane est par exemple rapidement oxydé en dioxyde de carbone et vapeur d'eau. La dégradation du méthane atmosphérique ayant pour sous-produits deux gaz à effet de serre, le rôle du méthane dans l'effet de serre ne doit pas être négligé, d'autant plus que sa teneur atmosphérique ne cesse d'augmenter (on estime qu'elle a doublé au cours du siècle dernier) et qu'il est à craindre que le réchauffement climatique observé actuellement ne conduise à long terme, à une libération importante du méthane piégé dans les **clathrates**⁴, dont la structure cristalline particulière permet d'isoler de l'atmosphère de très grandes quantités de méthane ([80] Nicolas, 2004).

1.3.5 d Le protoxyde d'azote

La présence de protoxyde d'azote dans l'atmosphère a pour origine naturelle l'activité des microorganismes dans les eaux et les sols. L'utilisation importante des engrais azotés en agriculture conduit à l'heure actuelle à une augmentation des teneurs atmosphériques en N₂O de l'ordre de 0,8 ppb par an (la concentration actuelle atteint les 320 ppb pour une concentration préindustrielle estimée à 285 ppb). Cet apport atmosphérique de N₂O d'origine anthropique est renforcé, dans une moindre mesure, par l'utilisation des combustibles fossiles et les feux de biomasse générés par l'homme ([2] Académie des Sciences, 1990; [40] Gassmann, 1996; [47] Harvey, 2000).

Après le CO₂, le protoxyde d'azote est en France, le deuxième gaz à effet de serre le plus rejeté dans l'atmosphère.

1.3.5 e L'ozone

Dans la haute atmosphère (la stratosphère), au-dessus de 10 ou 15 kilomètres d'altitude, l'ozone est le produit de la décomposition photochimique de l'oxygène sous l'effet du rayonnement ultraviolet en provenance du Soleil. Sous l'action de ce même rayonnement, l'ozone est dégradé pour être de nouveau recombéné par la suite. Cette réaction continue conduit à l'absorption d'une

⁴ Encore appelés hydrates de gaz (ou plus exactement de méthane), les **clathrates** sont des structures sous forme solide, stables à basses températures et composés d'eau et de méthane, que l'on peut trouver sur les fonds océaniques ou dans le permafrost. Les molécules d'eau y sont associées pour former des cages enfermées et piégeant les molécules de méthane. Les quantités de gaz piégé sont particulièrement importantes et pourraient constituer l'une des futures sources principales de méthane pour les activités anthropiques.

grande partie du rayonnement ultraviolet (le plus énergétique) en provenance du Soleil, et constitue un véritable filtre primordial pour la biosphère.

En revanche, dans la troposphère (entre 0 et 10 km d'altitude), l'ozone est un sous-produit des réactions de dégradation des oxydes d'azote (NO_x) issus des véhicules. Catalysées par la présence de méthane, les réactions de décomposition des NO_x favorisent l'augmentation de la teneur en ozone de la basse atmosphère, principalement l'été à proximité des grandes agglomérations. L'ozone alors généré est un polluant agressant par exemple les muqueuses. Il renforce de plus l'effet de serre *localement*, car son temps de résidence dans l'atmosphère est trop faible (de l'ordre de quelques heures à proximité de la surface du globe) pour que les teneurs en ozone dans la basse atmosphère puissent être homogénéisées sur l'ensemble du globe et donc que l'effet induit soit plus étendu ([40] Gassmann, 1996; [80] Nicolas, 2004).

1.3.5 f Les halocarbures

La réaction entre les composés soufrés réduits, produits par les algues des zones photosynthétiquement actives des océans et les ions chlore, iode ou encore brome contenus dans l'eau de mer, donne naissance aux seuls constituants organochlorés d'origine naturelle dont la durée de vie atmosphérique est suffisamment importante, pour qu'ils aient un effet notable sur l'effet de serre. Les composés produits par cette réaction sont essentiellement le chlorure, l'iode et le bromure de méthyle (formule type : CH_3X , où X désigne un halogène).

A cette émission naturelle s'ajoute depuis les années 1930 (date du début de leur production aux Etats-Unis d'Amérique), la production industrielle de composés organiques halogénés, les chlorofluorocarbures (encore nommés *fréons* et désignés par le sigle CFC) qui n'existent pas à l'état naturel. De formule générale $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_{z1}\text{F}_{z2}$, ces composés ont vu leur utilisation croître jusqu'à la fin des années 1980, du fait de leur très grande stabilité chimique dans la basse atmosphère et donc de leur absence de toxicité au niveau du sol ([2] Académie des Sciences, 1990). Leur utilisation très importante et leur stabilité chimique leur conférant des temps de résidence atmosphérique pouvant atteindre plusieurs siècles, ont conduit à voir leur concentration atmosphérique augmenter de façon très importante et leur contribution à l'effet de serre s'intensifier. En 1987, suite à la découverte de l'aptitude de ces composés à rejoindre la haute atmosphère pour y être photodissociés et servir de catalyseur dans des chaînes de réactions conduisant à la destruction de l'ozone et donc du filtre naturel pour les rayonnements ultraviolets, le *Protocole de Montréal*, signé par plusieurs pays, a prévu l'arrêt de leur production et de leur utilisation.

Afin de remplacer ces composés dans les applications industrielles où ils intervenaient (propulseurs dans les aérosols, fluides des systèmes de réfrigération...), des produits de substitution regroupés sous les sigles PFC (perchlorocarbures) et HFC (hydrofluorocarbures) sont utilisés. Ces composés, dont les teneurs atmosphériques ne sont pour eux aussi que dues aux activités humaines, ne participent certes pas à la décomposition de l'ozone stratosphérique et donc à la destruction du filtre à ultraviolets, mais n'en restent pas moins des gaz à effet de serre dont l'importance ne cesse d'augmenter du fait de leur très forte utilisation ([70] Le Treut and Jancovici, 2001).

1.3.5 g L'hexafluorure de soufre

L'hexafluorure de soufre est très utilisé dans les applications électriques, ou en tant que gaz traceur de fuites. C'est un gaz à effet de serre reconnu, qui n'existe pas à l'état naturel : son origine est donc exclusivement anthropique. Ses teneurs atmosphériques actuelles sont faibles, étant donné qu'il n'est rejeté par les activités humaines qu'en petites quantités.

1.4 Les gaz à effet de serre ne sont pas les seuls acteurs atmosphériques de l'effet de serre

Il est important de noter que les gaz à effet de serre décrits ci-dessus ne sont pas les seuls acteurs de l'effet de serre. Les aérosols (particules solides ou liquides) d'origines anthropique (rejets industriels, poussières et suies issues des combustions...) ou naturelle (poussières des éruptions volcaniques explosives, incendies de forêts, nuages...), interviennent dans la régulation de la température à la surface du globe.

D'un point de vue général, certains aérosols sont capables, tout comme les gaz à effet de serre, d'absorber le rayonnement infrarouge émis par la Terre et donc d'en rediriger une partie vers sa surface. Comme les composés gazeux, les aérosols qui font aussi partie des rejets atmosphériques des activités humaines, ont donc une influence notable sur l'effet de serre. Leur temps de résidence atmosphérique est beaucoup plus petit que celui des gaz, mais ils sont émis en de telles quantités à l'aplomb de zones d'activités, que leur incidence ne peut pas être négligée ([113] Williams, Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) et al., 2001).

Les nuages, quant à eux, participent doublement au sur-échauffement de la surface de la Terre (une nuit nuageuse est plus chaude qu'une nuit étoilée) car en tant qu'aérosols, ils sont capables d'absorber une partie du rayonnement infrarouge terrestre, mais aussi car la condensation de la vapeur d'eau en gouttelettes (qui donne naissance aux nuages), entraîne une libération de chaleur en partie émise vers la surface du globe (cette quantité de chaleur est nommée « chaleur latente », cf. fig. 1.3).

1.5 Evaluation des impacts des activités humaines

1.5.1 Une évaluation plus complexe qu'il n'y paraît

L'augmentation des teneurs atmosphériques des gaz à effet de serre, au travers des activités anthropiques, est susceptible d'entraîner une amplification du processus naturel d'effet de serre qui serait à l'origine d'un sur-échauffement de la surface de la Terre (étant donné que le phénomène qui a été très largement décrit auparavant s'amplifie sous l'augmentation de ces teneurs). Toutefois, l'influence exacte de l'Homme sur cet éventuel échauffement n'est pas si facile à entrevoir, car si les activités humaines rejettent de grandes quantités de gaz à effet de serre, elles sont aussi à l'origine d'une libération importante dans l'atmosphère d'aérosols (particules solides ou liquides de l'atmosphère) qui seraient à associer à une tendance au refroidissement. C'est pourquoi pour bien comprendre l'influence des activités humaines sur les changements climatiques, il est nécessaire de les observer dans leur ensemble et non individuellement.

1.5.2 Estimation des impacts des activités humaines prises dans leur globalité

Comme nous avons déjà pu le voir, outre les rejets de gaz à effet de serre, les activités humaines libèrent dans l'atmosphère de grandes quantités d'aérosols. Ainsi, la combustion du charbon ou du pétrole s'accompagne souvent d'émissions de dioxyde de soufre (SO_2) conduisant à la formation d'aérosols de types sulfates, ou encore l'agriculture peut-être à l'origine de la formation d'aérosols de type nitrates, et la combustion de la biomasse (forêts...), d'aérosols de type carbonés. De plus, d'une façon indirecte, les activités anthropiques jouent sur le développement des processus d'érosion : l'augmentation voulue des sols « nus » (sans végétation pérenne pour assurer leur stabilité : cultures...) favorise l'augmentation des teneurs atmosphériques en poussières et aérosols minéraux.

S'il a été prouvé que certains aérosols sont capables d'absorber suffisamment le rayonnement émis par la surface de la Terre, pour que leur influence sur l'effet de serre ne puisse pas être

négligée, le phénomène dominant qu'il faut leur associer est plutôt leur capacité à réfléchir le rayonnement incident solaire, ce qui entraîne une augmentation de l'albédo terrestre (la part du flux incident solaire directement réfléchi par le système Terre + atmosphère augmente). Les émissions importantes d'aérosols pendant les trente glorieuses (de 1945 à 1975) ont ainsi pu **masquer** temporairement une augmentation de l'effet de serre d'origine anthropique.

De plus, ces aérosols peuvent aussi servir de nucléus allant favoriser la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique : les gouttes d'eau allant donner naissance aux nuages vont se développer autour des grains solides des aérosols. L'augmentation des teneurs atmosphériques en aérosols a donc pour conséquence de développer la masse nuageuse qui intervient certes dans un renforcement de l'effet de serre, comme cela a pu être envisagé auparavant, mais aussi sur la valeur de l'albédo planétaire (les nuages favorisent la réflexion du flux solaire incident).

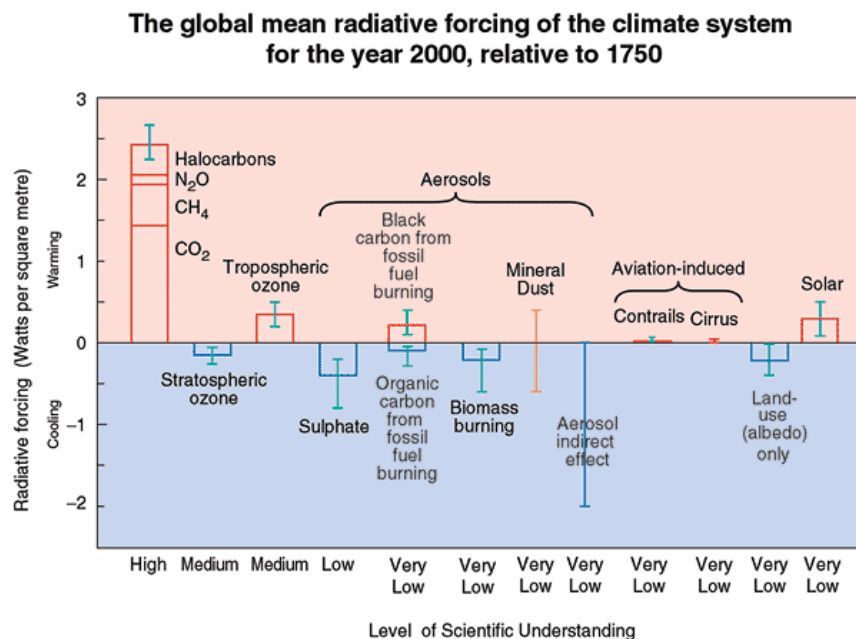
On voit donc bien avec cet exemple, qu'il est très difficile de percevoir exactement l'influence des activités humaines sur le réchauffement climatique que l'on observe actuellement. La définition des composés rejetés à prendre en compte, ainsi que l'évaluation des quantités émises, puis l'influence de chacun des paramètres (dont tous ne sont pas forcément connus) et la résolution de modèles numériques de plus en plus complexes... jouent sur l'état de nos connaissances et sur le regard que chacun peut avoir sur l'influence des activités humaines : certains soutiennent ainsi activement les politiques actuelles de maîtrise des rejets atmosphériques, d'autres les critiquent très fortement.

1.5.3 Notion de forçage radiatif

Afin d'essayer de comprendre le rôle des activités humaines sur les changements climatiques observés ou prédits, le GIEC a tenté de dresser un diagramme synthétique mettant en relation chaque agent (dont on suppose à l'heure actuelle qu'il peut jouer un rôle dans l'équilibre thermique de la Terre) avec le **forçage radiatif** qu'il faut lui attribuer aujourd'hui (relativement à 1750), et le degré de connaissances scientifiques qu'il faut lui rapprocher (le GIEC a essayé d'évaluer le niveau de certitude actuel des scientifiques, sur les données ou analyses permettant effectivement de considérer que cet agent intervient dans l'équilibre thermique) (fig. 1.7).

On entend ici par le terme de forçage radiatif, la variation du flux radiatif vertical net à la limite troposphère – stratosphère (tropopause) pendant une durée définie, par suite d'une modification du système climatique. Cette modification pouvant être interne ou externe au système Terre + atmosphère. Les variations de la teneur en CO₂ ou de la production solaire constituent par exemple des forçages radiatifs ([82] Organisation Météorologique Mondiale (OMM) and Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), 2001).

Un forçage radiatif peut être qualifié de positif ou de négatif en fonction de la conséquence d'ordre climatique qu'il induit : un forçage ayant pour conséquence de provoquer un échauffement de la surface du globe sera qualifié de positif, à l'inverse, il sera qualifié comme étant négatif, s'il favorise un refroidissement.



D'après ([82] Organisation Météorologique Mondiale (OMM) and Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), 2001).

Nota bene : Effet indirect des aérosols troposphériques = effet sur les nuages décrit précédemment.

Avertissements du GIEC (extraits) : Pour les agents sans barre verticale, les incertitudes sont trop importantes pour qu'une valeur moyenne puisse être fournie.

Une mesure du « niveau de compréhension de la science » est associée à chaque forçage, cette mesure représente un jugement subjectif de la fiabilité des estimations physico-chimiques déterminant le forçage et des incertitudes liées à l'estimation quantitative du forçage.

Figure 1.7 : Forçages radiatifs annuels moyens dans le monde (en W/m^2), déterminés pour l'année 2000 relativement à l'année 1750

Ce type de document (fig. 1.7) souligne bien la complexité des phénomènes à prendre en compte pour déterminer l'influence humaine sur les bouleversements climatiques qui peuvent être observés.

C'est sur les gaz à effet de serre que le niveau de connaissances est le plus important et c'est dans ce domaine, dans un **souci de précaution**, qu'il est nécessaire d'intervenir, afin de tenter de limiter le forçage radiatif engendré par ces gaz.

1.6 Vers une maîtrise des rejets anthropiques ?

1.6.1 Une volonté politique à l'échelle mondiale

La première conférence mondiale sur le climat de 1979, ainsi que toutes celles qui ont pu suivre pendant les années 1980 et 1990, ont permis d'attirer l'attention de la communauté internationale sur les risques que pourrait engendrer un bouleversement climatique. A l'aide de preuves scientifiques, ces réunions ont alimenté des débats tant scientifiques que politiques et ont appelé à une action mondiale. Toutes ces conférences ont soutenu la création du Programme Climatologique Mondial (PCM) placé sous les responsabilités de l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM), du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) et du Conseil International des Unions Scientifiques (CIUS), ainsi que sous celle du GIEC en 1988.

Le premier rapport du GIEC, publié en 1990 après un processus complexe de contre-expertise et validation, a permis de dresser un premier état des connaissances sur le fonctionnement du système climatique et sur les changements qui avaient pu être observés. Ce premier rapport a

motivé la rédaction de la *Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques*, signée en 1992 à Rio de Janeiro. Cette convention souligne la volonté des différents états signataires et de leurs représentants, de « stabiliser les concentrations des gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique dangereuse du système climatique. » ([81] Organisation des Nations Unies (ONU), 1992). Cette convention a en fait été l'occasion de discuter des fondements allant permettre par la suite de définir, au cours des *Conférences des Parties* (assemblées des pays signataires), les décisions à prendre pour une action mondiale : elle fait appel aux principes de précaution (l'absence de preuve, n'est pas une preuve d'absence), des « responsabilités communes mais différenciées » (qui impose la majeure partie de la lutte contre les changements climatiques aux pays signataires qualifiés de *développés* - ces pays sont communément regroupés sous l'appellation de *pays de l'annexe 1*), et souligne les besoins particuliers des pays en voie de développement et l'importance de promouvoir le développement durable.

La première *Conférence des Parties* s'est réunie en 1995 à Berlin et a permis aux différents acteurs de se mettre d'accord sur la rédaction d'un **protocole** qui devait être soumis en 1997 aux différents états. L'objectif était de parvenir à établir un instrument juridique permettant de définir un plan d'action précis et dont la rédaction serait confiée à un groupe d'experts spécialisés. Adopté en décembre 1997, à Kyoto, ce protocole définit des objectifs chiffrés de réduction des émissions pour les pays de l'annexe 1. L'objectif à terme étant de parvenir à arrêter puis à inverser, la hausse des émissions de gaz à effet de serre qui a débuté dans ces pays il y a environ 150 ans. Ainsi, pour les six principaux gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O , HFC, PFC, SF_6) visés par ce protocole, les pays développés ratificateurs s'engagent à réduire leurs émissions dans des quantités précisées pour chaque pays signataire (la réduction collective fixée pour la période 2008-2012 devant être au minimum de 5 %). Mais ce protocole ne fournit pas seulement un objectif chiffré, il encourage les différents gouvernements à coopérer les uns avec les autres pour l'amélioration et/ou le développement de techniques permettant de limiter les rejets atmosphériques en gaz à effet de serre, il souligne l'intérêt d'une gestion raisonnée des différents « puits » naturels de carbone, et convie les pays à s'engager dans des politiques en accord avec les notions de développement durable et de limitation des émissions ([113] Williams, Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) et al., 2001). La ratification du protocole par la Russie en décembre 2003 a permis son entrée en vigueur, ayant eu lieu le 16 février 2005 (en vertu des décisions légales prises par la *Conférence des Parties*).

1.6.2 Les solutions envisagées pour lutter contre les émissions de CO_2

La volonté politique des différents gouvernements, soulignée par l'entrée en vigueur du *Protocole de Kyoto*, a été à l'origine du soutien apporté à trois grands axes de solutions qui permettraient de stabiliser ou de diminuer les rejets atmosphériques en dioxyde de carbone (gaz à effet de serre le plus rejeté par les activités humaines). Ces trois axes sont les suivants ([35] Ducroux and Jean-Baptiste, 2004) :

- La maîtrise de l'énergie : parvenir à consommer judicieusement et à dépenser moins d'énergie, ce qui signifie diminuer le besoin ;
- La capture et la séquestration du carbone : souligner, renforcer le rôle des écosystèmes (océans, végétation terrestre) en tant que puits naturels de carbone, ce qui passe par l'optimisation des pratiques agricoles, la bonne gestion des prairies et des forêts, la reforestation... mais aussi développer des techniques de capture du dioxyde de carbone anthropique afin de permettre son utilisation ou son recyclage dans les activités industrielles demandeuses, et évaluer la faisabilité de stockages industriels dans les réservoirs géologiques ;

- Le mixte énergétique : favoriser le développement et l'utilisation de sources d'énergie peu ou pas émettrices de CO₂, et améliorer les installations ou prévoir des solutions afin de diminuer les rejets atmosphériques des centrales à combustibles fossiles.

C'est dans l'association des deux derniers points que se situe le travail de doctorat présenté dans ce mémoire, et dont cette première partie se veut être une introduction générale. Le travail à mener a pour objectif d'étudier sur certains de ces aspects la faisabilité des stockages géologiques de CO₂, comme cela va être présenté dans la suite de ce rapport.

1.7 La séquestration géologique du dioxyde de carbone : présentation, enjeux et difficultés

1.7.1 La séquestration du CO₂ : une solution politique et économique « provisoire »

Pour lutter contre l'augmentation de l'effet de serre, il est nécessaire de parvenir à maîtriser la demande énergétique et de développer de nouvelles sources d'énergie non émettrices de gaz à effet de serre, c'est-à-dire de parvenir à modifier les habitudes énergétiques actuelles. Si dans certains domaines le changement peut être plus ou moins rapidement entrepris car la technologie est déjà développée ou quasiment opérationnelle, dans d'autres, la transition ne pourra être effectuée que plus lentement (ou est éventuellement impossible avec les avancées actuelles). Il serait donc envisageable d'avoir temporairement recours à des solutions permettant de capturer les gaz à effet de serre émis, afin d'empêcher que ceux-ci soient rejetés dans l'atmosphère. Cette solution « provisoire » ne pourrait bien entendu pas concerner les sources isolées et mobiles (transports par exemple), mais seulement les grandes installations fixes.

La séquestration (ou stockage) des gaz à effet de serre émis (et notamment du CO₂) est une des solutions temporaires qui pourraient être envisagées. Elle implique de parvenir à capturer sélectivement les gaz au sortir des cheminées industrielles et de pouvoir les isoler ensuite de l'atmosphère. C'est une des solutions retenues et donc étudiées par la communauté internationale (cf. *Protocole de Kyoto* par exemple) pour réduire les émissions atmosphériques de dioxyde de carbone ([50] Holloway, 1997).

1.7.2 Les différentes séquestrations envisageables

Il existe différents types de séquestration en fonction du « réservoir » que l'on considère.

1.7.2 a Les séquestrations géologiques

La **séquestration géologique** correspond plus précisément au stockage des gaz capturés dans des réservoirs géologiques naturels, exploités par l'homme (industries gazière ou pétrolière) ou non. Produits au niveau d'installations industrielles, les gaz seraient capturés et isolés des rejets atmosphériques, pour être acheminés par oléo/gazoducs ou navires gaziers, vers un lieu de stockage correspondant à l'un des quatre types de réservoirs géologiques naturels envisagés ([52] Holloway and van der Straaten, 1995; [56] IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2001) :

- Gisements pétroliers ou gaziers déplétés :
En remplacement des hydrocarbures extraits, le dioxyde de carbone (et éventuellement d'autres gaz à effet de serre) pourrait être injecté dans les gisements pétroliers ou gaziers exploités arrivant en fin de vie (la déplétion correspondant à la perte de pression observée dans un gisement pétrolier lors de son exploitation).
Cette possibilité est motivée par l'intérêt que peut apporter l'injection de CO₂ dans un champ pétrolier dont la production est sur le déclin. Les méthodes habituelles utilisées dans l'industrie pétrolière ne permettent pas la récupération complète de la totalité des huiles (hydrocarbures) contenues dans un réservoir pétrolier : seule une partie des huiles ou gaz en place (dont l'importance varie selon les sites de production) peut être produite.

L'injection de CO₂ au niveau de réservoirs pétroliers, pourrait venir supporter la production d'hydrocarbures en augmentant les quantités de pétrole ou de gaz produites : il s'agit d'une des technologies tertiaires de récupération des hydrocarbures (EOR ou EGR en anglais, pour *Enhanced Oil/Gas Recovery*).

Du point de vue de la faisabilité du stockage, les principaux avantages de ce type de réservoirs sont (1) que leurs capacités de rétention sont mises en évidence (et ont été éprouvées) par le fait qu'ils ont retenu pendant plusieurs millions d'années les fluides pétroliers exploités, (2) qu'ils sont généralement bien connus grâce aux différentes études (géologiques, géophysiques...) entreprises par les pétroliers, et (3) que de nombreuses installations déjà en place et dédiées à l'exploitation des hydrocarbures, pourraient être utilisées pour stocker le CO₂ (gain économique non négligeable) ([53] Holt, Jensen et al., 1995).

- Aquifères profonds :

Les aquifères profonds (salins) pourraient être utilisés pour stocker du dioxyde de carbone. Sous l'effet de la différence de densité entre l'eau de la formation et le CO₂ injecté, ce dernier s'accumulerait dans les parties hautes de l'aquifère et pourrait éventuellement être retenu au niveau de pièges structuraux (anticlinaux, failles...) ou stratigraphiques (couches géologiques à faible perméabilité). La présence d'un piège n'est toutefois pas une nécessité, car contrairement aux idées qui avaient pu être avancées au début des années 1990, lorsque la possibilité de stocker du dioxyde de carbone en nappes aquifères avait été étudiée au Pays-Bas ([104] van der Meer, 1992), la présence d'un piège (à l'exemple de ceux retenant les hydrocarbures dans les gisements pétroliers) n'est pas une contrainte à part entière : les grands aquifères horizontaux peuvent en effet piéger hydrodynamiquement (et pas seulement géométriquement) le CO₂ ([50] Holloway, 1997). En effet, des modélisations réalisées en nappes horizontales, étendues, dépourvues de pièges structuraux ou stratigraphiques et de zones de faiblesse dans leurs couvertures géologiques à faible perméabilité ([105] van der Meer, 1995; [71] Lindeberg, 1997), ont montré que les temps de résidence du dioxyde de carbone injecté dans les formations hôtes peuvent atteindre des délais importants, étant donné que les vitesses d'écoulement au sein de ces formations peuvent être très lentes, et que le transport de la partie dissoute du dioxyde de carbone n'est alors plus régi par le phénomène d'advection⁵, mais par celui de diffusion ([67] Koide, Tazaki et al., 1992). Ces observations permettent de mettre en avant l'intérêt des aquifères profonds comme lieux de stockage.

Une fois injecté, le CO₂ peut se dissoudre partiellement dans l'eau de la formation, mais peut également être séquestré minéralogiquement, c'est-à-dire consommé lors de réactions de formation de carbonates : il est alors dans ce dernier cas piégé durablement ([53] Holt, Jensen et al., 1995; [50] Holloway, 1997).

Les techniques d'injection du CO₂ dans les aquifères profonds seraient similaires à celles qui pourraient être utilisées dans le cadre de stockages en gisements déplétés.

- Veines de charbon non exploitées :

Les gisements de charbon non exploités peuvent constituer de bons sites de stockage pour le dioxyde de carbone : injecté dans des veines de charbon, le CO₂ serait piégé par adsorption sur le minerai. Comme dans le cas des gisements pétroliers où il est utilisé pour améliorer les rendements de production, le dioxyde de carbone peut, dans le cas des gisements de charbon, améliorer la production du méthane extrait : le CO₂ favorise la désorption du méthane piégé sur le minerai et donc non exploitable à l'aide des techniques habituelles (technologie ECBM : *Enhanced Coal Bed Methane recovery*).

⁵ ou convection (nous considérerons les deux mots comme synonymes dans le suite de ce mémoire).

- Roches magmatiques basiques ou ultrabasiques :

Grandes oubliées il y a encore quelques années, les roches magmatiques basiques (c'est-à-dire relativement pauvres en SiO_2 – 45 à 52 % en poids, moins de 45 % pour les roches ultrabasiques – et enrichies en magnésium, fer et calcium – de 20 à 35 % en poids, plus de 40 % pour les roches ultrabasiques) pourraient constituer une voie prometteuse pour la séquestration minéralogique du dioxyde de carbone ([22] BRGM, 2007). L'injection du dioxyde de carbone dans les aquifères voisins des formations basiques (roches basaltiques par exemple) pourrait permettre de favoriser la précipitation minérale du gaz injecté, par réactions des ions calcium et magnésium avec le dioxyde de carbone. Ce type de réactions conduit à la formation de minéraux carbonatés et donc à la précipitation du carbone.

L'opinion publique sera très certainement attentive à la stabilité notamment tectonique des sites de stockage géologiques, à la surface desquels des mouvements de sol pourraient être observés (surélévation de la surface principalement) ([104] van der Meer, 1992), ainsi qu'à la sécurité à l'aplomb de ces sites et donc à leur capacité de confinement : des fuites pourraient apparaître au niveau des puits d'injection, ou bien dans les réservoirs, au niveau de chemins de migration non ou mal identifiés (tels que des plans de failles, de vieux puits abandonnés et oubliés...).

Des fuites réduites, diffuses au travers du sol et rapidement dispersées dans l'atmosphère seraient sans conséquence et ne présenteraient pas de risques pour les populations (sauf si ces fuites viennent à s'accumuler dans des milieux fermés : caves...), alors qu'une libération massive de CO_2 pouvant être à l'origine de l'apparition d'un nuage asphyxiant (rupture au niveau d'un puits d'injection, libération brutale du CO_2 ayant migré du réservoir vers la surface et s'étant accumulé au niveau de réservoirs secondaires, tels que les lacs de surface...) constituerait un danger mortel, à l'exemple de ce qui a déjà pu se produire dans le passé au Cameroun avec des sources naturelles de CO_2 (catastrophes du Lac Monoun, en 1984 – 37 morts – et du Lac Nyos, en 1986 – 1700 morts –, où le CO_2 retenu par des lacs sous forme dissoute a été brutalement et massivement libéré sous forme gazeuse, asphyxiant les populations des villages voisins) ([51] Holloway, 1997).

1.7.2 b Autres types de séquestrations

Il existe également d'autres types de séquestration ne faisant pas appel aux réservoirs géologiques :

- La séquestration océanique :

Ce type de séquestration consisterait à utiliser les capacités des océans, constituant l'un des principaux puits naturels de dioxyde de carbone, pour stocker le CO_2 sous forme dissoute, liquide (lac de dioxyde de carbone sur le fond des océans) ou bien encore solide (neige carbonique).

- La séquestration dans les cavités anthropiques :

D'anciennes galeries minières abandonnées, ou bien des cavités dans les gisements de sel (à l'exemple de celles utilisées pour stocker le gaz naturel en été) pourraient éventuellement être utilisées comme lieux de stockage.

1.7.3 Une solution limitée, à l'étude sur des sites pilotes

La séquestration géologique du dioxyde de carbone n'est pas la seule solution qui doit être envisagée en matière de réduction des émissions anthropiques. En effet, pour être en mesure de stocker le dioxyde de carbone, il est nécessaire dans un premier temps de pouvoir le **capturer**. Cette capture n'est possible qu'au niveau de grands sites émetteurs. La séquestration du dioxyde de carbone ne concerne donc pas directement le citoyen, mais plutôt les pôles industriels et les pôles de production électrique (tels que les centrales thermiques à énergies fossiles).

En dehors du monde industriel, ou plus simplement des cheminées d'usines, il est difficile de capturer le dioxyde de carbone, car les sources sont trop **diffuses** (agriculture, transport, confort domestique...). Il est ainsi possible d'estimer qu'à l'échelle mondiale, seule la moitié *au maximum* des émissions de dioxyde de carbone pourrait être capturée et donc stockée dans le sous-sol géologique : seule la part attribuée aux industries et à la production d'électricité pourrait éventuellement être stockée. C'est uniquement un changement de comportement et non le stockage des émissions dans des couches géologiques, qui permettra de réduire les 50 % restants (plus diffus)... d'où notamment l'importance de la prise de conscience des enjeux par le grand public.

Connaissant la quantité de dioxyde de carbone rejetée chaque année par les activités humaines dans l'atmosphère (estimée actuellement à 26,4 Gt de CO₂/an, soit 7,2 Gt de C/an), il est possible d'évaluer l'impact que pourrait avoir la séquestration géologique en termes de diminution des rejets atmosphériques. Au regard des données actuelles, les quatre types de réservoirs géologiques naturels qui pourraient servir de sites de séquestration, présenteraient des capacités totales de stockage incluses dans l'intervalle compris entre 2000 et 10000 Gt de CO₂ ([22] BRGM, 2007). L'incertitude principale provient de la mauvaise connaissance de la quantité totale de dioxyde de carbone potentiellement stockable dans les aquifères salins profonds, encore peu caractérisés à l'heure actuelle. Il est intéressant de noter que même s'ils sont encore mal connus pour le moment, les aquifères salins semblent représenter le principal réservoir géologique en terme de capacité de stockage.

A la vue de la fourchette d'estimation proposée et au rythme des émissions actuelles, l'Homme serait en mesure de séquestrer au minimum environ 150 ans d'émissions de dioxyde de carbone, soit a priori bien plus que la quantité de dioxyde de carbone qui lui reste à émettre par la combustion des dernières réserves de combustibles fossiles disponibles sur Terre.

L'intérêt pour la séquestration géologique du dioxyde de carbone est donc certes limité, car cette solution ne pourrait pas être utilisée pour réduire l'ensemble des émissions anthropiques, mais il paraît cependant évident pour les secteurs concernés et plus particulièrement les industriels, qui ont donc engagé depuis quelques années maintenant de grands projets d'études et de démonstration de la faisabilité de la technique.

En effet, depuis quelques années, de nombreux sites pilotes d'injection de dioxyde de carbone dans des réservoirs géologiques ont vu le jour. Ces sites expérimentaux sont rattachés à d'importants programmes de recherche et développement faisant appel à des collaborations internationales entre entreprises pétrolières, universités, laboratoires et instituts de recherches. Nous pouvons citer à titre d'exemple deux des plus grands sites pilotes actuellement à l'étude : le **gisement gazier offshore⁶ de Sleipner** en Mer du Nord (exploité par la compagnie norvégienne Statoil) et le **gisement pétrolier onshore⁷ de Weyburn** au Canada (exploité par la compagnie EnCana).

⁶ domaine maritime

⁷ domaine continental

1.8 Conclusion

En ne tombant toutefois pas dans le piège de la confusion entre les notions de climat et de météorologie, il est actuellement possible d'observer, à l'aide des données scientifiques, une tendance au réchauffement de la surface de la Terre. Il s'agit d'une tendance globale, pouvant avoir des répercussions plus variées localement : augmentation effective de la température moyenne annuelle, recul du front de mer, fonte des glaces et recul des glaciers, augmentation de la force des manifestations naturelles telles que les cyclones, ouragans et typhons (et donc augmentation du volume des précipitations)...

Le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) est parvenu à relier cette récente⁸ augmentation de la température à la surface de la Terre (observée depuis le début du vingtième siècle), au développement simultané des activités humaines, faisant de plus en plus appel aux énergies dites fossiles (bois, charbon, pétrole et gaz...). Ces énergies sont notamment à l'origine de l'émission de très fortes quantités de gaz à effet de serre, dont le rôle dans le bilan thermique de la surface terrestre n'est plus à présenter.

Lors de ses dernières réunions en 2007, le GIEC a encore renforcé son avis. Selon lui, les émissions anthropiques sont **très vraisemblablement** responsables de l'évolution de la température observée depuis le début du siècle dernier. Par cette nouvelle affirmation, le GIEC pense que les données en sa possession et l'état d'avancement des recherches menées sur le changement climatique, font passer la certitude de la relation (entre augmentation des concentrations en gaz à effet de serre et augmentation de la température à la surface du globe) à plus de 90 %, alors qu'elle n'était que de 66 % dans son dernier rapport publié en 2001.

A défaut d'être immédiatement en mesure de changer ses habitudes énergétiques et notamment ses moyens de production d'énergie, l'Homme doit donc mettre en place des solutions temporaires de repli, qui doivent lui permettre de diminuer ses émissions de gaz à effet de serre, le temps de mettre en place une politique énergétique efficace (et d'en voir les résultats). La séquestration géologique du dioxyde de carbone, principal gaz à effet de serre émis par l'Homme en quantité, pourrait être l'une de ces solutions (à condition que sa faisabilité et son intérêt aient été validés scientifiquement).

Il est toutefois nécessaire de bien concevoir qu'il est nécessaire de s'atteler dès maintenant, et en parallèle au développement des solutions temporaires de repli, à la mise en place d'une politique efficace visant (1) à l'économie et à l'arrêt du gâchis énergétique, et (2) au développement de moyens de production propres. Cette politique doit reposer sur des investissements importants en recherche et développement dans tous les domaines liés au milieu énergétique⁹.

⁸ A l'échelle des temps géologiques.

⁹ Je crois (et c'est sans aucun doute un lieu commun) qu'il est toujours beaucoup plus efficace d'agir sur la source d'un problème, plutôt que de chercher à maîtriser sa conséquence.

Partie 2

Des gaz rares comme outils
pour surveiller les sites de
séquestration géologique de
 CO_2

2/

Des gaz rares comme outils pour surveiller les sites de séquestration géologique de CO₂

2.1 Introduction

2.2 Surveillance des sites de séquestration de CO₂

2.2.1 Qu'est ce qu'un site de séquestration géologique ?

2.2.2 Illustration à l'aide d'un modèle bidimensionnel

2.2.2 a Présentation

2.2.2 b Contexte d'exploitation

2.2.2 c Les différents types de surveillance envisageables

2.3 Apports des gaz rares à la surveillance des sites de séquestration

2.3.1 Notions de transport en milieu poreux

2.3.2 Parvenir à prévoir et prévenir les fuites de CO₂

2.3.2 a A la recherche de traceurs conservatifs

2.3.2 b Intérêt des gaz rares

2.4 Conclusion

2.1 Introduction

La constatation de l'augmentation importante des teneurs atmosphériques en dioxyde de carbone depuis 50 ans, et la démonstration de l'implication des activités anthropiques dans le changement climatique, ont conduit les communautés scientifique et internationale à prendre des décisions en termes de réduction des émissions de dioxyde de carbone d'origine humaine.

Ces décisions reposent sur des politiques d'économie d'énergie, d'investissements et du soutien de la recherche dans le domaine énergétique. Elles reposent également sur la définition de solutions temporaires, destinées à permettre d'assurer la transition nécessaire vers de nouvelles possibilités de production d'énergie plus respectueuses de l'environnement.

La séquestration anthropique du dioxyde de carbone dans des couches géologiques profondes est une de ces solutions temporaires envisagées.

En fait, étant données la demande énergétique croissante des pays émergents ou de la « nouvelle économie »¹⁰ et les potentialités que les sous-sols de ces pays peuvent présenter en termes de réserves d'hydrocarbures, ou de gisements de charbon, il y a fort à parier que la séquestration géologique du dioxyde de carbone pourrait être adoptée comme une solution permettant la poursuite, au moins au même rythme qu'actuellement, de l'exploitation des réserves d'énergie fossile (pétrole, gaz et charbon), tout en minimisant les rejets atmosphériques en gaz à effet de serre.

Politiquement, la poursuite de l'exploitation importante des ressources terrestres fossiles pourrait être dangereuse, car elle pourrait, avec les travaux de recherche menés sur la séquestration géologique, occulter d'autres voies d'approvisionnement énergétique prometteuses. Pour que la transition énergétique nécessaire puisse avoir lieu dans un futur plus ou moins proche, il est primordial de réserver une partie des ressources fossiles finies, que nous exploitons actuellement, à la conception, la construction, et la mise en fonctionnement de nouvelles productions énergétiques (c'est le principe de la valorisation utile des réserves).

Au-delà de ces aspects politiques, la séquestration géologique du CO₂ est à l'origine de nombreux questionnements scientifiques et techniques, concernant notamment sa faisabilité.

De nombreux travaux de recherche et développement ont donc été entrepris aussi bien dans le domaine privé, qu'en recherche publique, pour vérifier que le stockage géologique du dioxyde de carbone produit au niveau de grands centres industriels, serait une solution sûre et suffisamment stable dans le temps pour permettre la réduction des émissions atmosphériques associées aux grands pôles industriels. La notion du temps est ici très importante, car pour que le stockage d'origine anthropique soit efficace, c'est-à-dire qu'il conduise à un effet réel sur le changement climatique observé à l'échelle de la Terre, il faut que le temps de résidence du CO₂ injecté dans les couches géologiques soit supérieur ou égal à plusieurs milliers d'années.

A la notion de temps de résidence du dioxyde de carbone injecté, doit être associée celle de surveillance des sites de séquestration. Pour des raisons de sécurité, il est en effet nécessaire de s'assurer, pendant l'injection du CO₂ mais aussi et surtout après l'arrêt de celle-ci, que les stockages restent stables et qu'une rupture plus ou moins brutale de leur intégrité ne puisse pas être prévue voire observée.

De nombreuses équipes de recherche ont donc orienté une partie de leurs travaux vers l'étude de méthodes de surveillance des sites de séquestration. C'est dans ce cadre de recherches que s'inscrivent les travaux du doctorat faisant l'objet de ce mémoire.

Dans cette deuxième partie, nous allons nous attacher à présenter en détail notre problématique.

¹⁰ Pays de la « nouvelle économie » : l'Inde ou la Chine, par exemple.

2.2 Surveillance des sites de séquestration de CO₂

2.2.1 Qu'est ce qu'un site de séquestration géologique ?

Stocker géologiquement du dioxyde de carbone, conduit à l'injecter dans des formations géologiques adaptées, dites **réservoir**, présentant des propriétés particulières ([16] Benthams and Kirby, 2005).

Ces formations géologiques doivent posséder de bonnes propriétés en terme de **porosité** et de **perméabilité**, afin de présenter un volume poreux utile (c'est-à-dire connecté) disponible pour le stockage. Les fluides contenus initialement dans le volume poreux peuvent soit être récupérés au niveau de puits producteurs afin d'être valorisés commercialement, ou bien chassés de la zone d'injection par migration forcée dans le système poreux (sous le jeu de la pression exercée par l'injection).

Ces formations doivent également être associées à un système de **couverture(s) géologique(s)**, assurant l'étanchéité du site de stockage et empêchant a priori toute migration des gaz injectés dans les formations géologiques voisines du stockage (aquifères éventuellement destinés à l'alimentation en eau potable par exemple).

Si le volume disponible pour le stockage et donc l'intérêt direct d'un site, est déterminé par les propriétés de la roche réservoir, sa pertinence est en revanche contrainte par le système de couvertures géologiques qui y est associé et qui assure le scellement, la fermeture naturelle du stockage. Sans la mise en évidence d'un bon système de couvertures, un site potentiel de séquestration ne peut être retenu.

Les systèmes de couvertures géologiques peuvent être séparés selon trois natures principales :

1. **Couvertures stratigraphiques et structurales.**

Ce type de couverture est lié à la nature de la roche qui la constitue, et donc au type d'environnement dans lequel elle s'est mise en place (origine stratigraphique). Il peut également apparaître suite à des accidents tectoniques, tels que des **plissements**, ou bien des **discordances géologiques**¹¹ (origine structurale).

Des roches de nature faiblement perméables, telles que des argiles, mises en place dans des environnements de dépôts calmes, ou bien des évaporites, mises en place dans des contextes de **sebkha**¹², constituent de très bonnes couvertures potentielles.

Impliquées dans des plissements de nature anticlinale, certaines couches peuvent constituer des couvertures très efficaces. Dès 1842, Sir William Logan du Bureau Géologique Canadien, avait par exemple remarqué la présence de nombreux suintements huileux (témoignages de la présence d'accumulations huileuses) le long des structures anticlinales parallèles au Saint-Laurent.

2. **Couvertures d'origine diagénétique (cimentation secondaire).**

La circulation d'eau dans le système poreux d'une roche sédimentaire, peut entraîner l'apparition d'une cimentation secondaire, par opposition à la première cimentation ayant donné naissance à la roche.

¹¹ Repos stratigraphique d'une formation sédimentaire sur un substratum plissé ou basculé antérieurement par des efforts tectoniques, et en partie érodé (in *Dictionnaire de Géologie*, A. Foucault et J.-F. Raoult).

¹² En pays désertique ou presque, dépression temporairement occupée par un lac, en général salé (in *Dictionnaire de Géologie*, A. Foucault et J.-F. Raoult).

Cette seconde cimentation a pour effet de réduire le volume poreux, ainsi que la perméabilité initiale de la roche, limitant la circulation d'autres fluides amenés à circuler au travers de cette roche.

3. Couvertures par fluide lié.

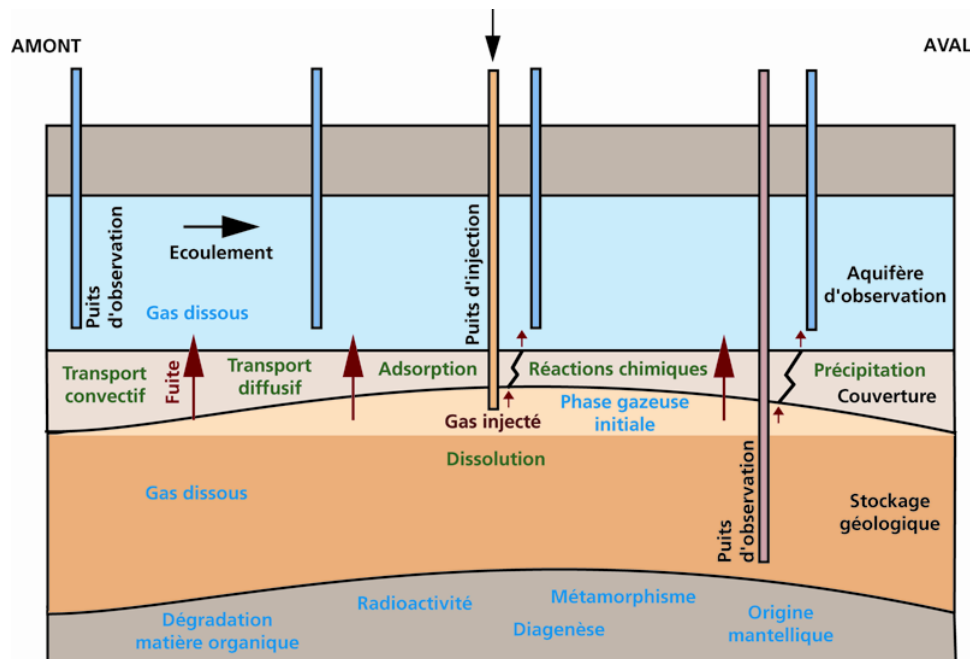
La variation du diamètre des pores dans une roche peut conduire à l'apparition de barrières hydrodynamiques.

En se déplaçant dans un système poreux, un fluide déplace le fluide initialement en place. A proximité de la matrice solide, les forces d'adsorption entre le fluide initialement en place et les grains solides sont telles que le fluide est piégé, et qu'il ne peut être déplacé. Ce fluide lié, ou *irréductible*, réduit le volume poreux apparent d'une roche. Dans le cas de pores d'un diamètre réduit, ce fluide peut constituer une barrière aux écoulements, et donc empêcher toute circulation.

2.2.2 Illustration à l'aide d'un modèle bidimensionnel

2.2.2 a Présentation

La figure suivante illustre par un exemple bidimensionnel (2D), ce que pourrait être un site de séquestration géologique de dioxyde de carbone (fig. 2.1).



Les polices marron ou bleu indiquent l'origine des composés dissous dans les fluides géologiques du stockage, de la couverture géologique ou encore de l'aquifère d'observation (anthropique en marron, naturelle en bleu). Les phénomènes indiqués en vert correspondent aux phénomènes associés au transport en milieu poreux.

Figure 2.1 : Exemple théorique, bidimensionnel de site de séquestration géologique

Le modèle 2D que nous proposons ici, est constitué de deux volumes principaux :

1. un **réservoir** dans lequel est stocké le CO₂ injecté et pouvant être un aquifère (nappe d'eau profonde) ou un réservoir pétrolier et/ou gazier déplété¹³ ou en fin de vie ([16] Bentham and Kirby, 2005; [44] Gozalpour, Ren et al., 2005) ;

¹³ La **déplétion** désigne la perte de pression enregistrée dans un gisement pétrolier ou gazier exploité. Elle marque le début du déclin de la production du champ.

2. et, une formation aquifère voisine, nommée **aquifère supérieur de contrôle**. Une telle formation peut également être envisagée en dessous du réservoir de stockage.

Le réservoir et l'aquifère sont séparés par une **couverture géologique** au travers de laquelle pourrait éventuellement migrer, dans le cas de fuite(s), le gaz injecté ([115] Winthaegen, Arts et al., 2005).

2.2.2 b Contexte d'exploitation

Considérons que le modèle bidimensionnel présenté ci-dessus (fig. 2.1), est à titre d'exemple constitué de deux réservoirs de type aquifères salins (ce choix ne doit pas être considéré comme restrictif).

L'aquifère inférieur constitue le **réservoir géologique** dans lequel va être stocké le dioxyde de carbone.

Afin de permettre l'injection du dioxyde de carbone, cet aquifère de stockage doit être équipé d'un ou de plusieurs **puits d'injection**, mais aussi éventuellement de puits de surveillance pour pouvoir contrôler, au sein de la formation, le comportement de fluide injecté : le mélange gazeux injecté sous forme **supercritique**¹⁴ va, du fait de sa faible densité, s'accumuler sous le toit¹⁵ du réservoir et former une phase bien distincte.

L'aquifère supérieur constitue quant à lui, un **aquifère de surveillance**, ou aquifère de contrôle. Dans ce second aquifère, toute une série de puits judicieusement positionnés, permet de surveiller l'évolution des concentrations en certains composés et notamment ceux d'origine anthropique, injectés dans l'aquifère de stockage.

Si au droit du site de stockage, un sens d'écoulement principal a pu être identifié dans cet aquifère, la comparaison des mesures recueillies sur les puits situés à l'amont hydraulique (et donc non encore impactés par une potentielle fuite ayant pour origine le stockage), avec celles réalisées sur les puits plus en aval (pouvant potentiellement intégrer les différentes fuites qui pourraient exister) peut s'avérer très utile pour la surveillance de l'intégrité du stockage, c'est-à-dire de sa capacité à retenir le gaz injecté.

La quantité totale de dioxyde de carbone pouvant être stockée dans un réservoir donné relève de la compétition entre quatre phénomènes principaux :

1. L'**immobilisation** (ou piégeage hydrodynamique) du gaz injecté dans la formation de stockage qui doit elle-même être reliée à l'efficacité du piège et à la nature, ainsi qu'à l'importance, des flux hydrodynamiques existant dans le stockage.
2. La **dissolution** du gaz injecté, dans l'eau présente initialement dans le stockage géologique. La dynamique de cette séquestration par dissolution étant entretenue par l'augmentation de la densité de l'eau saturée en dioxyde de carbone, migrant vers le mur du stockage.

¹⁴ En dehors du contexte de réservoirs fortement déplétés et en dessous de 800 mètres de profondeur, le dioxyde de carbone se présente sous l'état thermodynamique **supercritique**, plus dense que l'état gazeux, et occupant donc un volume plus réduit (Point critique : T = 31°C ; p = 74 bar). A 800 mètres de profondeur, la densité du CO₂ supercritique vaut environ 700 kg/m³ (à comparer à celle de l'eau douce : 1000 kg/m³).

¹⁵ Le **toit** désigne la limite supérieure d'une couche géologique ; le **mur**, la limite inférieure.

3. Les **réactions chimiques** de précipitation. La précipitation du dioxyde de carbone injecté sous forme de calcite permet le piégeage pérenne, sous forme solide, du gaz injecté. C'est la méthode de séquestration la plus sûre pour assurer un stockage à grande échelle de temps. Les cinétiques impliquées étant lentes, il est toutefois nécessaire de s'assurer que le stockage pourra être dans un premier temps assuré par piégeage hydrodynamique ou dissolution du gaz injecté.
4. Les **fuites**. Au travers des couvertures géologiques, ou bien au niveau des intrusions humaines (les puits) et des jeux de failles ou de microfailles pouvant être réactivés lors de la mise sous pression pendant l'injection, les fuites limitent la capacité d'un stockage à séquestrer efficacement du dioxyde de carbone.

C'est dans le cadre du dernier point que s'inscrit le travail de doctorat présenté dans ce mémoire. Tout comme la recherche et la caractérisation des différents phénomènes de séquestration du dioxyde de carbone, il est nécessaire de bien étudier et caractériser les possibilités de fuites, et de mettre au point des méthodologies de surveillance des sites de stockage, afin d'être en mesure de surveiller, pendant l'injection mais aussi après, le maintien de l'intégrité des réservoirs.

2.2.2 c Les différents types de surveillance envisageables

La surveillance et le traçage des fuites au niveau des sites de séquestration, c'est-à-dire leur repérage ET la détermination de leur(s) origine(s), sont des points capitaux pour justifier de la **pertinence** d'un site d'injection (le repérage de fuites lors d'une phase d'injection, permettant de stopper au plus tôt le stockage), mais surtout pour **contrôler** la sécurité d'un site en termes de risques sanitaires et environnementaux.

Une étude ([115] Winthaegen, Arts et al., 2005) a synthétisé les principaux points de faiblesse des sites de stockage anthropique. Ces différents points de faiblesse pourraient être à l'origine de fuites de gaz injecté, du réservoir de stockage vers les formations géologiques voisines. Ces points sont les suivants ; ils sont pour la plupart issus directement de l'expérience de l'industrie pétrolière :

1. fragilisation des couches géologiques suite au creusement des puits d'injection ou d'observation ;
2. accident lors du creusement d'un puits ;
3. fragilisation des puits à cause d'une mauvaise conception des systèmes d'étanchéité ;
4. fracturation ou réactivation de systèmes de failles, suite à l'augmentation de la pression (dans le réservoir et à proximité des puits) lors de l'injection ;
5. dissolution ou déshydratation de la couverture géologique, en présence de dioxyde de carbone ;
6. non reconnaissance de failles, fractures ou de vieux puits abandonnés et oubliés, malgré les études préalables menées avant le début de l'injection ;
7. corrosion par le dioxyde de carbone des parties métalliques des puits ;
8. détérioration des bouchons de ciment mis en place pour assurer la fermeture des puits d'injection, suite à leur abandon.

Les fuites peuvent donc se produire au niveau de la couverture géologique assurant l'étanchéité naturelle du stockage, mais aussi également au niveau des puits (que ce soit dans le puits, ou à l'interface entre le puits et la roche forée).

Il est donc important de mettre au point des méthodes de surveillance permettant de détecter clairement et au plus tôt, toute possible fuite ayant pour origine un site de stockage. Plus une fuite sera détectée rapidement, plus il sera possible de réagir efficacement en remettant par exemple le

gaz injecté en production, ou en intervenant sur un puits qui montrerait des signes de fragilité ([115] Winthaegen, Arts et al., 2005).

Les méthodes de surveillance qui peuvent être envisagées sont de quatre natures. Elles peuvent relever de l'ingénierie (contrôle des paramètres liés à l'exploitation industrielle du site de stockage), de la géodésie (données satellitaires...), de la géophysique, ou encore de la géochimie ([1] Abou Akar, Audibert et al., 2005; [115] Winthaegen, Arts et al., 2005).

La méthode de surveillance étudiée dans le cadre de ce doctorat est une **méthode géochimique**, c'est-à-dire fondée sur l'analyse des compositions chimique et isotopique des fluides.

2.3 Apports des gaz rares à la surveillance des sites de séquestration

Nous allons voir dans cette partie que les **gaz rares** peuvent être envisagés comme **traceurs** des transports de CO₂ au travers des couvertures géologiques.

2.3.1 Notions de transport en milieu poreux

Notre étude nous conduit à nous intéresser au transport au travers des barrières géologiques, c'est-à-dire les unités peu ou très peu perméables, assurant l'étanchéité des réservoirs géologiques.

Le transport peut avoir lieu sous forme **gazeuse** (ou supercritique) au travers de chemins de circulation privilégiés tels que des passages localement plus perméables dans les couvertures, ou bien au travers de réseaux de fractures à différentes échelles et potentiellement réactivés suite à l'injection de dioxyde de carbone. Une fuite de CO₂ sous forme gazeuse serait par exemple à associer à la rupture du système de couvertures géologiques, ou bien à une mauvaise étanchéité au niveau d'un puits (le gaz injecté pouvant alors atteindre les formations géologiques voisines du stockage, en migrant le long de l'axe du puits).

Le transport peut également se produire sous phase **dissoute**. Le dioxyde de carbone dissous au sein des fluides en place à l'origine dans la formation couverture (eau ou saumure par exemple) peut alors migrer par **convection** (ou advection, c'est-à-dire avec cette phase fluide initialement en place) ou bien par **diffusion** (selon son propre gradient de concentration).

Dans la suite, nous nous concentrerons exclusivement sur le transport du dioxyde de carbone en phase dissoute, en partant du principe que le risque d'une rupture brutale de l'intégrité des sites de stockage, pouvant causer des fuites sous forme gazeuse de dioxyde de carbone, ne peut certes pas être écarté, mais qu'il peut être surveillé par des moyens plus pertinents que ceux que nous allons proposer.

En revanche, aucune formation géologique n'étant totalement étanche (la notion d'imperméabilité ne peut s'appliquer à des roches), il apparaît nécessaire de bien caractériser les fuites pouvant se produire sous forme dissoute au travers les couvertures et qui, même si elles sont réduites, pourraient avoir à l'échelle des durées de stockage envisagées, des incidences notables sur l'efficacité et l'intérêt des sites de séquestration.

L'équation de transport sous forme dissoute en milieu poreux d'un composé *i* donné, peut être écrite de la manière suivante (éq. 2.1) :

$$\underbrace{\phi \frac{\partial C_i}{\partial t}}_{\text{Conservation de la masse}} + \underbrace{\phi \cdot \text{div}(C_i \cdot \vec{u}_i)}_{\text{Phénomène de convection (advection)}} = \underbrace{\phi \cdot \text{div}(D^i \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(C_i))}_{\text{Phénomène de diffusion (+ dispersion)}} - \underbrace{\rho_r \frac{\partial q_i}{\partial t}}_{\text{Phénomène d'adsorption}} - \underbrace{\phi \cdot f_i(C_i)}_{\text{Phénomène de dégradation}}$$

Où : ϕ est la porosité du milieu poreux [1]
 C_i , la concentration du composé *i* dissous [kg/m³]
 \vec{u}_i , sa vitesse réelle de filtration dans le milieu [m/s]
 D^i , son coefficient de diffusion (+ dispersion) [m²/s]
 ρ_r , la masse volumique du milieu poreux [kg/m³]
 q_i , la quantité de constituant *i* adsorbé [kg/kg de roche]
 f_i , une loi cinétique chimique

Pour plus de détails, se référer notamment à ([33] de Marsily, 1981) et ([34] de Marsily, 1986).

Équation 2.1 : Equation de transport en milieu poreux

Cette équation fait apparaître clairement les termes liés aux phénomènes de convection et de diffusion (+ dispersion¹⁶), traduisant les deux modes principaux de transport, respectivement selon le gradient de pression ou les gradients de concentration.

L'équation de transport présentée intègre également deux termes jouant dans le sens du ralentissement du transport et décrivant les phénomènes (1) d'**adsorption** et (2) de **dégradation** chimique voire biologique, ou de précipitation minérale.

La migration d'un composé réactif dans un milieu poreux, tel que le dioxyde de carbone, va être « freinée » (il est d'usage de parler de *facteur de retard*) par les phénomènes d'adsorption ou de dégradation/précipitation qui vont entraîner le piégeage d'une partie du gaz injecté. Si les phénomènes d'adsorption ou de dégradation sont limités respectivement par la taille des surfaces d'adsorption, ou bien par les quantités de réactifs disponibles, et ne peuvent donc bien que retarder au final la migration du dioxyde de carbone (qui pourra se poursuivre une fois les surfaces d'adsorption recouvertes et les réactifs consommés) ; la précipitation minérale a pour avantage d'entraîner un changement de l'architecture du réseau poreux. En précipitant dans les pores, les minéraux peuvent renforcer le système de couverture d'un site de stockage.

2.3.2 Parvenir à prévoir et prévenir les fuites de CO₂

2.3.2 a La recherche de traceurs conservatifs

Nous venons de le voir, la migration du dioxyde de carbone injecté dans les formations couvertures des sites de stockage est régie par les phénomènes de convection et de diffusion, mais également par l'adsorption et les réactions de dégradation ou de précipitation minérale, du fait de la nature réactive de la molécule de dioxyde de carbone.

Adsorption et réactions chimiques influencent la migration du dioxyde de carbone en milieu poreux, en la ralentissant. Ces phénomènes retardent l'arrivée d'éventuelles fuites de gaz dans les formations voisines des réservoirs de stockage.

Par mesures de sécurité et pour permettre, si nécessaire, une intervention la plus rapide possible, il serait utile d'être en mesure de diagnostiquer l'existence de fuites de dioxyde de carbone, avant même qu'elles aient impactées les formations aquifères voisines du stockage, et qu'elles aient donc pu être détectées (c'est-à-dire avant qu'elles ne présentent un risque quelconque sur le plan humain ou environnemental).

Dans cette optique, nous proposons d'étudier une **méthodologie géochimique** de surveillance des sites de séquestration et donc de traçage des fuites de dioxyde de carbone, qui ne repose non pas sur l'étude et le suivi des mesures de concentration en CO₂ dans les aquifères d'observation (équipés pour la surveillance), mais sur celles de composés non réactifs, qui ne seraient pas freinés dans leur migration par des phénomènes d'ordre chimique. Afin qu'ils puissent servir de **traceurs**, ces composés non réactifs devraient être injectés avec le dioxyde de carbone, dans des concentrations et avec des compositions parfaitement connues.

2.3.2 b Intérêt des gaz rares

Les **gaz rares** désignent les éléments appartenant à la dernière colonne de la classification périodique des éléments, proposée par Mendeleïev. Leurs orbitales atomiques sont saturées et ils sont donc globalement inertes chimiquement ([83] Ozima and Podosek, 1983). Les gaz rares constituent de très bons traceurs **conservatifs**.

¹⁶ La **dispersion** est, après la convection et la diffusion, le troisième processus de transport en milieu poreux. La dispersion caractérise les hétérogénéités du champ des vitesses d'écoulement induites par les forces de frottement ou les forces visqueuses (on parle dans ce cas de dispersion de Taylor), mais aussi par les irrégularités du milieu poreux considéré (pour la dispersion macroscopique).

Cette affirmation est toutefois à nuancer, des molécules contenant des gaz rares ayant pu être mises en évidence à partir de 1962, dans des contextes toutefois bien particuliers et assez éloignés du cadre de notre étude ([49] Holloway, 1968).

Injectés avec le dioxyde de carbone, car ajoutés accidentellement lors d'un mélange air + CO₂ pouvant éventuellement se produire lors des phases de compression et d'injection, ou bien contenus dans le gaz injecté du fait même de la nature de ce gaz, ou des processus industriels étant à son origine, comme cela semble être le cas sur le site pilote de Weyburn, au Canada ([38] Fairley, 2005), les gaz rares pourraient constituer d'excellents traceurs des fuites de dioxyde de carbone.

(i) Découverte des gaz rares

Découverte tout au début du vingtième siècle par Lord Rayleigh et Sir Ramsay (fig. 2.2), respectivement prix Nobel de Physique et de Chimie en 1904, la famille des **gaz rares** (ou *gaz nobles*) regroupe par masse croissante : l'hélium (He), le néon (Ne), l'argon (Ar), le krypton (Kr), le xénon (Xe) et le radon (Rn).



Lord RAYLEIGH
John William Strutt
(1842-1919)
Physicien britannique



Sir RAMSAY
William
(1852-1916)
Chimiste britannique

Figure 2.2 : Lord Rayleigh et Sir Ramsay, découvreurs de la famille des gaz rares

Si l'analyse par spectrométrie de masse des cinq premiers gaz rares (de l'hélium au xénon) est possible dans les laboratoires de l'IPGP¹⁷, celle du Radon (gaz rare radioactif) ne peut pas être réalisée. Nous ne nous sommes donc pas intéressés à l'étude de cet élément.

(ii) Diffusion des gaz rares dans un milieu poreux

Alors que la convection est un processus de transport qui ne dépend pas de la nature du composé considéré, mais seulement des propriétés du milieu poreux et des gradients de pression, diffusion, adsorption et processus réactifs varient pour l'ensemble des composés dissous dans une phase fluide. La convection décrit le mouvement de la phase fluide ; la diffusion, l'adsorption et les réactions chimiques décrivent, quant à elles, le transport des composés dissous.

Souhaitant étudier dans le cadre de ce doctorat les gaz rares comme composés « précurseurs », permettant de tracer les fuites de dioxyde de carbone ayant pour origine des sites de stockage sous surveillance, nous nous sommes intéressés à la comparaison des comportements diffusifs des gaz rares et du dioxyde de carbone. Cette comparaison relève ici seulement d'une étude théorique.

¹⁷ Institut de Physique du Globe de Paris

La **loi de Fick** ([33] de Marsily, 1981) permet de décrire à l'aide d'un flux de matière, les phénomènes diffusifs (éq. 2.2) :

$$\vec{F}_i = -D_{diff}^i \cdot \overrightarrow{grad}(C_i)$$

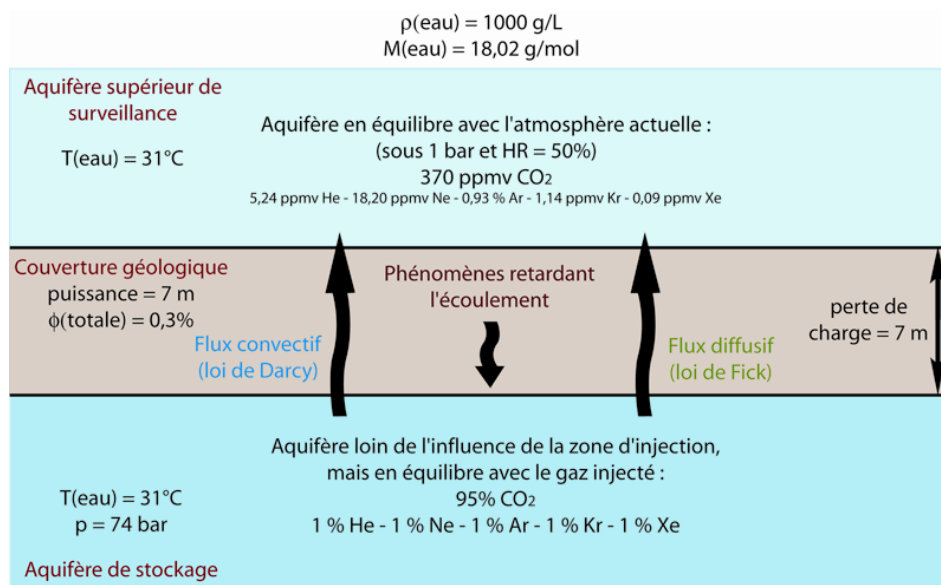
Où : \vec{F}_i est le flux de Fick relatif au composé i [mol/(s.m²)]

D_{diff}^i , le coefficient de diffusion du composé i considéré [m²/s],

C_i , la concentration du composé i au sein du milieu poreux [mol/m³].

Équation 2.2 : Loi de Fick pour le transport diffusif

Pour être en mesure de comparer les comportements diffusifs du dioxyde de carbone et des gaz rares, nous avons choisi d'appliquer la loi de Fick dans le cadre d'un modèle monodimensionnel simple, illustré sur la figure suivante (fig. 2.3).



Loin de l'influence de la zone de séquestration stricto sensu, l'aquifère de stockage n'est pas perturbé par l'injection (pression, écoulement...) et le transport se fait exclusivement sous forme dissoute.

HR : Hygrométrie relative. Les abondances indiquées sont celles des phases gazeuses.

Figure 2.3 : Illustration des différents phénomènes à considérer lors de l'étude de la migration de composés en phase dissoute au travers d'un milieu poreux

Dans un souci de simplification, nous avons considéré que le réservoir géologique de stockage est un aquifère profond d'eau douce aux conditions de pression et de température égales à celles du point critique du dioxyde de carbone (température de 31°C, pression de 74 bar). Cet aquifère est supposé homogène (tout du moins à une échelle d'espace raisonnable) et en équilibre avec un gaz injecté de composition volumique connue (95 % CO₂, 1 % He, 1 % Ne, 1 % Ar, 1 % Kr et 1 % Xe).

L'aquifère de stockage est séparé par une couche couverture d'un aquifère supérieur d'eau douce, également à une température de 31°C et en équilibre avec l'atmosphère actuelle, de composition en gaz rares connue ([83] Ozima and Podosek, 1983).

Du fait de l'orientation des gradients de concentrations, les transports diffusifs vont avoir lieu de l'aquifère de stockage vers l'aquifère supérieur. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous (tab. 2.1).

Élément	Coefficients de diffusion [m ² /s] ⁽¹⁾	Constante de Henry [Pa] ⁽²⁾	Concentration dans l'eau [mol/L] ⁽³⁾		Flux de Fick monodimensionnel [mol/(s.m ²)] ⁽⁴⁾
			Aquifère d'observation	Aquifère de stockage	
CO ₂	1,12 10 ⁻¹³	1,77 10 ⁺⁸	7,09 10 ⁻⁶	1,38 10 ⁺⁰	2,21 10⁻¹¹
He	3,27 10 ⁻¹³	1,46 10 ⁺¹⁰	1,97 10 ⁻⁹	2,84 10 ⁻⁴	1,33 10⁻¹⁴
Ne	2,02 10 ⁻¹³	1,29 10 ⁺¹⁰	7,78 10 ⁻⁹	3,24 10 ⁻⁴	9,35 10⁻¹⁵
Ar	1,59 10 ⁻¹³	4,47 10 ⁺⁹	1,15 10 ⁻⁵	9,33 10 ⁻⁴	2,09 10⁻¹⁴
Kr	1,11 10 ⁻¹³	2,54 10 ⁺⁹	2,46 10 ⁻⁹	1,64 10 ⁻³	2,60 10⁻¹⁴
Xe	9,28 10 ⁻¹⁴	1,54 10 ⁺⁹	3,19 10 ⁻¹⁰	2,77 10 ⁻³	3,67 10⁻¹⁴

Principe de calcul : Pour mener ces calculs, nous nous sommes placés loin de la zone d'injection, pour ne pas avoir à considérer les phases gazeuse et supercritique, mais seulement le gaz s'étant dissous dans l'eau de l'aquifère de stockage. Nous avons également considéré les aquifères d'observation et de stockage correctement brassés et homogènes, afin de pouvoir poser l'hypothèse que les concentrations sont constantes à l'échelle d'espace qui nous intéresse. Etant données les différentes hypothèses que nous posons, nos calculs ne peuvent avoir un autre intérêt que celui d'être illustratifs.

Remarque : les calculs des coefficients de diffusion et des flux de Fick nécessitent la définition de paramètres caractérisant le milieu poreux étudié. Nous avons choisi de nous référer, à titre d'exemple, à la formation *Midale Aquitard*, couverture du site pilote d'injection et de séquestration de Weyburn, au Canada. Cette couche géologique, constituée de carbonates, a une puissance (épaisseur) de 7 mètres et présente une porosité totale de 0,3 % ([88] Petroleum Technology Research Centre (PTRC), 2004).

Notes :

⁽¹⁾ : coefficients de diffusion déterminés à partir de ceux calculés pour une diffusion dans l'eau par ([59] Jähne, Heinz et al., 1987) et corrigés de la **tortuosité** du milieu poreux considéré. La tortuosité d'un milieu poreux relie la porosité totale aux valeurs de la constrictivité et du facteur de cimentation de ce milieu. Pour nos calculs, nous avons retenu une valeur de 1 pour la constrictivité, en posant l'hypothèse que la taille des éléments gazeux dissous que nous étudions est inférieure à celle des pores du milieu poreux, et une valeur de 2 pour le facteur de cimentation, en supposant le milieu poreux très bien consolidé ([33] de Marsily, 1981).

⁽²⁾ : les constantes de Henry dépendent de la température et ont été déterminées à partir du modèle proposé par ([27] Crovetto, Fernandez-Prini et al., 1982). Ce modèle a été complété pour les données sur l'hélium et le dioxyde de carbone par ([96] Shan and Pruess, 2004). Nous avons retenu cette méthode de détermination, car elle permet de calculer à partir du même modèle, les constantes de Henry pour chacun des gaz.

⁽³⁾ : les concentrations sont déterminées par deux équilibres. Un premier équilibre entre une eau à 31°C et l'atmosphère actuelle (pression de gaz fixée à 1 bar) pour la détermination des concentrations dans l'aquifère d'observation, et un second équilibre entre une eau à 31°C et le gaz injecté à une pression de 74 bar (on se place aux conditions du point critique du dioxyde de carbone), pour la détermination des concentrations dans l'aquifère de stockage.

⁽⁴⁾ : flux de Fick déterminé au travers d'une interface (la couverture géologique) et pour une seule dimension de l'espace. Pour un cas d'étude monodimensionnel, le gradient de concentration au sein d'une couche géologique donnée est égal au rapport de la différence des concentrations de part et d'autre de la couche, sur l'épaisseur de cette couche.

Tableau 2.1 : Détermination théorique des flux de Fick pour le CO₂ et les gaz rares au travers de la couverture géologique du site pilote de Weyburn (Canada)

Les résultats que nous obtenons (tab. 2.1) vont dans le sens des travaux menés actuellement par Sophie Giannesini, dans le cadre d'une collaboration entre l'IPGP et l'IFP¹⁸ ([42] Giannesini, Prinzhofer et al., 2007).

Malgré un coefficient de diffusion plus faible que celui de l'hélium, du néon ou de l'argon, le dioxyde de carbone migre par seule diffusion de façon plus importante (en terme de quantité de matière) que l'ensemble des gaz rares, du fait de son très fort gradient de concentration entre les zones de stockage et les formations géologiques voisines. Ce gradient de concentration reflète à la fois la nature du gaz stocké (CO₂ à 95 %) et la solubilité importante du dioxyde de carbone dans l'eau.

(iii) Estimation de taux de fuite en gaz rares

Le transport des gaz rares en milieu poreux ne pouvant avoir lieu que par convection ou diffusion (en simplifiant), nous avons essayé de déterminer, à partir de l'exemple du site de séquestration que nous avons adopté, les quantités de gaz rares qui peuvent migrer au travers de la couverture géologique.

Un tel calcul ne peut être mené sérieusement pour le dioxyde de carbone, car nous ne pouvons déterminer correctement les quantités de CO₂ piégées dans l'aquifère de stockage, ou même dans la couverture géologique, par adsorption, dégradation chimique ou encore précipitation minérale.

Le transport par convection, dans une direction donnée, peut être décrit simplement par la loi de Darcy¹⁹ (éq. 2.3) ([33] de Marsily, 1981) :

$$v = K \cdot \frac{\Delta h}{L}$$

Où : v est la vitesse de Darcy [m/s]

K , la conductivité hydraulique [m/s]

Δh , la perte de charge [m] observée le long de la longueur caractéristique L [m]

Équation 2.3 : Equation de Darcy pour le transport convectif

Pour travailler sur un exemple concret, nous avons choisi de décrire la couverture de notre modèle de site de séquestration, à l'exemple de celle du site pilote d'injection et de séquestration de Weyburn, au Canada (tab. 2.2)

Perméabilité	Conductivité hydraulique ⁽²⁾	Porosité totale	Puissance ⁽³⁾
1,00 10 ⁻⁵ mD ⁽¹⁾	1,21 10 ⁻¹³ m/s	0,3 %	7 mètres

Remarque : Les valeurs indiquées correspondent à celles de la formation *Midale Aquitard*, couverture carbonatée du site pilote d'injection et de séquestration de Weyburn, au Canada. Source des données : ([88] Petroleum Technology Research Centre (PTRC), 2004).

Notes :

⁽¹⁾ : mD ou milliDarcy, est l'unité de perméabilité utilisée dans l'industrie pétrolière. 1 mD vaut 9,87 10⁻¹⁶ m² ([33] de Marsily, 1981).

⁽²⁾ : la valeur de la conductivité hydraulique est déterminée à partir de celle de la perméabilité. La relation fait appel à la viscosité dynamique du fluide considéré et dépend donc de la température. Dans le cadre de nos calculs, le fluide est de l'eau pure à 31°C, saturée en gaz dissous. Pour une eau à 20°C, 1 mD vaut environ 1 10⁻⁸ m/s ([33] de Marsily, 1981).

⁽³⁾ : ou épaisseur.

¹⁸ Institut Français du Pétrole

¹⁹ C'est en étudiant les fontaines de la ville de Dijon, qu'en 1856, Henri Darcy (Chevalier de son état) établit expérimentalement cette loi, permettant de déterminer le débit de l'eau s'écoulant au travers d'une roche.

Tableau 2.2 : Description de la couverture géologique du site pilote de Weyburn (Canada)

Le transport convectif ayant lieu dans le sens des gradients de pression, nous avons pu déterminer, dans le cadre de notre modèle, les flux en dioxyde de carbone et gaz rares au travers la couverture géologique, de l'aquifère de stockage vers celui d'observation.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant (tab. 2.3).

Elément	Concentration dans l'eau de l'aquifère de stockage [mol/L] ⁽¹⁾	Flux convectif par unité de surface [mol/(s.m ²)] ⁽¹⁾
CO ₂	1,38 10 ⁺⁰	1,67 10⁻¹⁰
He	2,84 10 ⁻⁴	3,44 10⁻¹⁴
Ne	3,24 10 ⁻⁴	3,92 10⁻¹⁴
Ar	9,33 10 ⁻⁴	1,13 10⁻¹³
Kr	1,64 10 ⁻³	1,98 10⁻¹³
Xe	2,77 10 ⁻³	3,35 10⁻¹³

Notes :

⁽¹⁾ : se référer au tableau (tab. 2.1).

⁽²⁾ : le flux est déterminé à partir de la loi de Darcy, en considérant la perte de charge de part et d'autre de la couverture géologique, égale à la puissance de cette couverture (7 mètres). Le rapport de la perte de charge sur la puissance de la couche étant égal à 1, le flux convectif s'exprime alors tout simplement par le produit de la conductivité hydraulique par une surface caractéristique. Dans ce tableau, les flux convectifs sont donnés par unité de surface.

Tableau 2.3 : Détermination théorique des flux convectifs pour le CO₂ et les gaz rares au travers de la couverture géologique du site pilote de Weyburn (Canada)

Il est évident que les flux convectifs calculés sont d'autant plus importants que la concentration d'une espèce dissoute dans l'eau de l'aquifère de stockage est grande.

Le transport des gaz rares au travers la couverture géologique n'étant assuré que par les phénomènes de convection et diffusion, nous avons additionné les flux diffusifs et les flux convectifs déterminés séparément, pour estimer le **taux de fuite** au travers la couverture, pour chacun des cinq gaz rares (tab. 2.4).

Elément	Taux de fuite théorique [mol/(s.m ²)]	Taux de fuite théorique [mol/(an.km ²)]
He	4,76 10 ⁻¹⁴	1,50
Ne	4,86 10 ⁻¹⁴	1,53
Ar	1,34 10 ⁻¹³	4,22
Kr	2,24 10 ⁻¹³	7,08
Xe	3,72 10 ⁻¹³	11,7

Attention ! Ces valeurs ne sont valables que dans le cadre de l'étude présente.

Tableau 2.4 : Estimation des taux de fuite en gaz rares au travers d'une couverture géologique

Les taux de fuite que nous avons déterminés ne sont valables que pour le modèle de site de stockage que nous avons adopté (notamment quant à la composition du gaz injecté), et correspondent à des **fuites diffuses** sur toute la surface de la couverture géologique. Ces fuites ne tiennent pas compte de l'hétérogénéité de la couverture et de chemins d'écoulement préférentiels (places de failles, fissures...), qui localement peuvent conduire à des taux de fuite plus importants.

Un calcul similaire, malheureusement non exploitable par manque d'informations (sur les phénomènes d'adsorption, de dégradation chimique et de précipitation minérale), peut être réalisé pour le dioxyde de carbone, et conduit à un taux de fuite de l'ordre de 6000 mol/(an.km²).

Ce taux de fuite est bien supérieur à celui déterminé pour les gaz rares, mais est incontestablement surestimé par la non prise en compte des phénomènes limitant la migration du CO₂, d'une part au sein de l'aquifère de stockage et de la couverture géologique, mais aussi au sein de l'aquifère d'observation. Une fuite de dioxyde de carbone au travers la couverture géologique et atteignant les aquifères d'observation, pourra ainsi être masquée par les phénomènes d'adsorption, de dégradation chimique ou de précipitation minérale, avec pour conséquence le retard de sa mise en évidence dans les échantillons d'eau prélevés.

(iv) Notion de détectabilité

Dans des contextes de surveillance des sites de séquestration anthropique de dioxyde de carbone, l'action doit être orientée vers la capacité à détecter le plus **clairement** et le plus **rapidement** possible toute fuite potentielle.

Dans cet objectif, il est possible de comparer à partir des résultats obtenus ci-dessus, nos capacités à détecter des fuites de dioxyde de carbone ou bien de gaz rares au travers d'une couverture géologique.

Pour être clairement identifiable, la fuite d'un composé dissous doit induire une variation significative de la concentration de ce composé dans l'aquifère cible. Ainsi, la notion de détectabilité d'une fuite doit être rapprochée des valeurs initiales (c'est-à-dire avant toute perturbation par une fuite) des concentrations dans cet aquifère.

Plus la fuite en un composé sera importante et plus la concentration initiale de ce composé dans l'aquifère cible sera faible, plus la détection de la fuite sera aisée et donc la détectabilité forte. A l'inverse, une fuite réduite impactant un aquifère très concentré sera difficilement détectable.

Les résultats obtenus dans le cadre bien précis de notre étude (tab. 2.5), soulignent l'intérêt du recours aux gaz rares pour la surveillance des sites de séquestration et le traçage des fuites potentielles. Les valeurs de détectabilité obtenues pour les gaz rares sont en effet proches de celle surestimée pour le dioxyde de carbone.

Elément	Concentration dans l'eau de l'aquifère d'observation [mol/L] ⁽¹⁾	Taux de fuite théorique [mol/(s.m ²)]	Détectabilité [L/(s.m ²)] ⁽²⁾
CO ₂	7,09 10 ⁻⁶	1,89 10 ⁻¹⁰ ⁽³⁾	2,67 10⁻⁵ ⁽³⁾
He	1,97 10 ⁻⁹	4,76 10 ⁻¹⁴	2,42 10⁻⁵
Ne	7,78 10 ⁻⁹	4,86 10 ⁻¹⁴	6,24 10⁻⁶
Ar	1,15 10 ⁻⁵	1,34 10 ⁻¹³	1,16 10⁻⁸
Kr	2,46 10 ⁻⁹	2,24 10 ⁻¹³	9,12 10⁻⁵
Xe	3,19 10 ⁻¹⁰	3,72 10 ⁻¹³	1,17 10⁻⁴

Attention ! Ces valeurs ne sont valables que dans le cadre de l'étude présente.

Notes :

⁽¹⁾ : se référer au tableau (tab. 2.1).

⁽²⁾ : la détectabilité est calculée à partir du rapport du *taux de fuite théorique* sur la *concentration initiale dans l'eau de l'aquifère d'observation*. La détectabilité exprime le rapport de la quantité de matière fuyant au travers une surface donnée et un intervalle de temps fixé, sur la quantité de matière initialement présente dans un volume donné de l'aquifère cible de la fuite. Les valeurs présentées ont été obtenues dans un objectif strictement comparatif.

⁽³⁾ : valeurs surestimées par la non prise en compte, dans notre calcul, des phénomènes limitant la migration du dioxyde de carbone en milieu poreux.

Tableau 2.5 : Comparaison de la capacité de détection d'une fuite de CO₂ ou de gaz rares au travers d'une couverture géologique

Dans toute cette étude, nous ne nous sommes pas intéressés aux conséquences isotopiques du transport en milieu poreux, c'est-à-dire à la migration différentielle des isotopes d'un même élément du fait des variations de masse. Nous les avons jugées négligeables au regard des conséquences en termes de concentrations.

2.4 Conclusion

La séquestration du dioxyde de carbone produit par l'Homme, dans des couches géologiques poreuses, est d'une des solutions envisagées pour diminuer les émissions atmosphériques anthropiques de gaz à effet de serre.

Même si l'injection de dioxyde de carbone est réalisée depuis environ 80 ans par l'industrie pétrolière, pour accroître la production de gisements en fin de vie, il reste à démontrer la faisabilité des stockages au point de vue de leur stabilité dans le temps. Si l'injection de dioxyde de carbone ne constitue pas en soit un problème technique, il reste toutefois à évaluer la sécurité des stockages, notamment en termes de fuites vers les formations géologiques voisines, mais aussi potentiellement vers la biosphère.

Dans le cadre du travail de doctorat présenté dans ce mémoire, nous nous sommes orientés vers l'étude d'une méthode de surveillance géochimique des sites de séquestration, reposant sur l'utilisation des gaz rares comme **traceurs conservatifs** des fuites de gaz.

Inertes chimiquement, les gaz rares peuvent en effet permettre de détecter au plus tôt des fuites de gaz ayant pour origine le site de stockage. Contrairement au dioxyde de carbone, les gaz rares qui migrent en milieu poreux exclusivement par convection ou diffusion, ne sont pas retardés dans leur transport par des phénomènes d'adsorption, de réactions chimiques, ou même de précipitations minérales.

Dans l'optique de la surveillance à long terme de l'intégrité des sites de séquestration, les gaz rares pourraient permettre de tracer clairement et sans ambiguïté les fuites de gaz associées aux sites de séquestration.

La pertinence du recours à la géochimie des gaz rares pour surveiller les sites de séquestration dépend directement des quantités de gaz rares qui seront injectées avec le dioxyde de carbone. Ces quantités doivent être telles, qu'elles permettent de tracer correctement les fuites potentielles de gaz.

Les gaz rares pourraient être présents dans le gaz injecté, s'ils se retrouvaient par exemple concentrés dans ce gaz, soient parce qu'ils y sont à l'origine, soit parce qu'ils y sont ajoutés lors des processus industriels, ou bien suite aux imperfections des systèmes de captage du CO₂. Ils pourraient également être présents de manière accidentelle, en cas de contamination du gaz par de l'air, lors des étapes de compression, de transport ou d'injection.

Il n'est toutefois pas évident que ces présences suffisent à injecter suffisamment de gaz rares dans les sites de stockage, pour envisager la surveillance de ces sites à l'aide de la méthodologie que nous proposons. Il sera peut-être nécessaire de **doper** (ou « spiker ») le gaz injecté en gaz rares, c'est-à-dire d'y ajouter une concentration connue de gaz rares.

L'avantage d'une telle méthode serait de rendre possible le contrôle de la composition des gaz rares injectés et donc de maîtriser le signal en gaz rares associé à la perturbation anthropique. Une telle opération induirait une augmentation du coût de la séquestration, mais qui se révélera peut-être inévitable, si les industriels souhaitent mettre en place des méthodes géochimiques efficaces pour la surveillance des sites de séquestration. Doper le gaz injecté avec de l'air pourrait éventuellement permettre de minimiser les coûts.

Afin d'être en mesure de surveiller les sites de séquestration à l'aide des gaz rares, il est primordial de disposer d'un outil analytique permettant la mesure des concentrations en gaz rares dissous dans des échantillons d'eau.

Une très grande partie du travail de ce doctorat a été réservée au développement d'un tel outil d'analyse dans les laboratoires de l'IPGP, puis à sa validation scientifique. Ces deux étapes sont successivement présentées dans les deux parties suivantes de ce mémoire.

Partie 3

Ligne Garodiox : conception et construction d'un nouvel outil d'analyse des gaz rares

3/

Ligne Garodiox : conception et construction d'un nouvel outil d'analyse des gaz rares

3.1 Introduction

3.2 Pourquoi concevoir un nouvel outil d'analyse ?

3.3 Choix de la matière

3.4 Mise sous vide

3.4.1 **Éléments clefs**

3.4.2 **Pompes à vide**

3.4.2 a Pompe volumétrique

3.4.2 b Pompe à entraînement

3.4.2 c Pompe à fixation

3.4.3 **Mesure du vide**

3.4.3 a Par quel moyen mesurer le vide ?

3.4.3 b Principe de fonctionnement d'un capteur de pression Baratron

3.5 Organisation

3.5.1 **Extraction des échantillons**

3.5.1 a Cas des échantillons rocheux

3.5.1 b Cas des échantillons gazeux

3.5.1 c Cas des échantillons liquides

3.5.2 **Purification des gaz**

3.5.2 a Purification à chaud sur de la mousse de titane

3.5.2 b Piégeage spécifique de l'hydrogène

3.5.2 c Remarque concernant les échantillons riches en hydrocarbures

3.5.3 **Mise au point d'un piège cryogénique thermorégulé**

3.5.3 a Présentation du dispositif conçu pour la ligne Garodiox

3.5.3 b Présentation technique du système cryogénique adopté

3.5.3 c Calibration, obtention des courbes étalon de désorption

3.5.4 **Analyse par spectrométrie de masse**

3.5.4 a Mesures des concentrations des échantillons en gaz rares et détermination des rapports d'abondance

3.5.4 b Mesures des rapports isotopiques pour les gaz rares

3.5.5 **Automatisation partielle de la ligne**

3.6 Montage de la ligne Garodiox

3.6.1 **Présentation chronologique**

3.6.2 **Tests d'étanchéité**

3.6.2 a Recherche de fuites à l'aide des pompes à vide

3.6.2 b Recherche de microfuites par détection d'hélium ^4He

3.7 Conclusion

3.1 Introduction

Etudier les gaz rares à l'aplomb de sites d'injection et de séquestration de dioxyde de carbone, ou bien d'analogues à ces sites, nécessite de disposer des moyens analytiques permettant d'étudier les différents échantillons susceptibles d'être prélevés.

Ces échantillons sont a priori de différentes natures, mais sont dans tous les cas tout à fait complémentaires, car ils permettent d'une part d'avoir une bonne compréhension du site géologique de séquestration en lui-même, mais aussi d'autre part de bien caractériser les échanges pouvant avoir lieu entre les différents réservoirs géochimiques. Il est en effet primordial de bien comprendre la géologie, la géochimie et l'hydrodynamique d'un site étudié (si possible en préalable à toute injection de CO₂), avant de s'intéresser dans un second temps à l'injection et aux effets éventuels de la séquestration.

Lors de la caractérisation et le suivi géochimique d'un site de stockage, des échantillons rocheux (fragments de carottes) ou de fluides (gaz, eau ou huile) peuvent être prélevés. Ces échantillons permettent de caractériser respectivement la matrice géologique du site et le gaz injecté, ainsi que les fluides présents dans le réservoir de stockage et les aquifères d'observation. Développer une méthodologie de suivi des sites de séquestration nécessite donc d'être en mesure d'analyser les trois types d'échantillons qui peuvent être prélevés.

Dans le cadre du travail de ce doctorat, nous avons choisi de mettre de côté les échantillons d'huile (riches en hydrocarbures), qui nécessitent des lignes d'analyses dédiées, munies de puissants dispositifs de purification.

Comme nous l'avons déjà précisé dans la partie précédente, sur l'ensemble des composés que nous pouvions étudier, nous nous sommes focalisés sur l'étude des gaz rares. La première partie du travail de doctorat a donc consisté en la conception et la construction d'un nouvel outil d'analyse des gaz rares, adapté au contexte des sites de stockage géologique du CO₂ : la **ligne d'étude Garodiox²⁰** (pour Gaz Rares et DIOxyde de carbone).

Dans cette nouvelle partie, nous présenterons en détail ce nouvel instrument analytique dont la mise au point s'est étalée sur presque un an de travail.

²⁰ Un plan détaillé et une photographie de la ligne Garodiox sont proposés en annexe.

3.2 Pourquoi concevoir un nouvel outil d'analyse ?

Le groupe Gaz Rares de l'équipe de Géochimie et Cosmochimie de l'IPGP possède deux spectromètres de masse Aresibo (acronyme d'Allègre, Reynolds, Signer et Baur) indépendants, ayant chacun leur propre ligne d'extraction et de purification. Les ensembles constitués par les lignes d'extraction, de purification et des spectromètres de masse constituent les deux lignes d'étude Aresibo I et Aresibo II du laboratoire.

Ces lignes d'étude sont utilisées pour mesurer les abondances des cinq gaz rares principaux (He, Ne, Ar, Kr et Xe) dans des échantillons rocheux d'origine volcanique, mantellique ou extraterrestre.

Dans le cadre de ce travail de doctorat, nous souhaitons analyser des échantillons de type aqueux ou gazeux, riches en dioxyde de carbone et éventuellement en hydrocarbures (dans le cas où le site de stockage étudié est un réservoir pétrolier déplété).

Dioxyde de carbone et hydrocarbures, qui s'avèrent dans le cadre de notre étude être des composés parasites, vont devoir être détruits lors des phases de purification des échantillons et peuvent éventuellement souiller la partie amont de la ligne d'étude. Pour prévenir tout risque de contamination (accidentel) du reste de la ligne, ce qui serait particulièrement dommageable pour les lignes Aresibo destinées aux mesures sur des échantillons pauvres en gaz rares, il a été décidé de concevoir une nouvelle ligne d'étude pour laquelle la technologie employée aurait déjà été éprouvée sur les autres installations à disposition au laboratoire.

Dans cette nouvelle partie, nous allons nous attacher (1) à présenter les choix faits lors des études préliminaires à la conception du nouvel outil analytique et (2) à décrire chacun des composants de la nouvelle ligne Garodiox.

3.3 Choix de la matière

Une ligne analytique repose sur un squelette de tubes maintenus sous vide en conditions normales et hors expérimentation. Chacun des composants nécessaires aux phases d'extraction, de purification ou d'analyses (à proprement parler) étant relié à ce squelette.

Dans le cas des lignes Aresibo, le squelette de tubes est en verre (Pyrex pour l'une des lignes et Kovar Glass pour la seconde) ; seule une branche d'extraction de l'une des deux lignes a été conçue en métal. Dans le cadre de notre travail, le choix a été porté sur la conception d'une ligne en métal pour une raison principale : la facilité de l'assemblage d'une ligne en métal par comparaison à l'assemblage d'une ligne en verre, où de bonnes connaissances en techniques de soufflage du verre s'avèrent indispensables.

Mis à part ce côté technique de l'assemblage des lignes en verre, celles-ci présentent l'avantage considérable de minimiser les bruits de fond d'une analyse à l'autre. En effet, lors des mesures, certains composés analysés peuvent être piégés localement puis libérés lors d'une autre analyse pour venir gêner la lecture des résultats (on parle de bruit de fond, ou d'**effet de mémoire**). La minimisation des bruits de fond permet d'assurer une meilleure analyse des échantillons pauvres en éléments étudiés (comme cela est le cas pour la majorité des échantillons analysés sur les lignes Aresibo).

Toutefois, dans le cadre de notre étude s'intéressant à la séquestration géologique du CO₂, les échantillons recueillis devraient être suffisamment riches en gaz rares, pour que « l'excès » de bruit de fond dû au choix d'une ligne métallique, ne soit pas un frein à la bonne réalisation de nos analyses et à l'obtention de résultats interprétables.

3.4 Mise sous vide

3.4.1 Éléments clefs

Afin d'analyser les gaz rares contenus dans les échantillons étudiés, la ligne d'étude doit préalablement être sous **vide**, c'est-à-dire à une pression nettement inférieure à la pression atmosphérique ([36] Duval, 1975). Dans le domaine du vide, l'unité la plus fréquemment utilisée est le torr (en hommage au physicien Torricelli) qui vaut 1/760 atmosphère (atm), soit environ 133 Pascal (Pa).

Une classification du degré de vide obtenu a pu être proposée. Celle-ci repose sur un découpage de la gamme de pression s'étendant de 760 torr (1 atm) à 10^{-14} torr (tab. 3.1).

Nature du vide	Limite supérieure torr (atm ; Pa)*	Limite inférieure torr (atm ; Pa)*
Vide grossier	760 (1 ; $1 \cdot 10^{+5}$)	30 ($4 \cdot 10^{-2}$; $4 \cdot 10^{+3}$)
Vide moyen	30 ($4 \cdot 10^{-2}$; $4 \cdot 10^{+3}$)	$1 \cdot 10^{-3}$ ($1,3 \cdot 10^{-6}$; $1,3 \cdot 10^{-1}$)
Vide poussé	$1 \cdot 10^{-3}$ ($1,3 \cdot 10^{-6}$; $1,3 \cdot 10^{-1}$)	$1 \cdot 10^{-7}$ ($1,3 \cdot 10^{-10}$; $1,3 \cdot 10^{-5}$)
Ultravide	$< 1 \cdot 10^{-7}$ ($< 1,3 \cdot 10^{-10}$; $< 1,3 \cdot 10^{-5}$)	

* : Les valeurs indiquées en torr sont les valeurs de référence.

Les valeurs indiquées en atmosphère et Pascal sont approchées.

Tableau 3.1 : Classification des degrés de vide (d'après ([36] Duval, 1975))

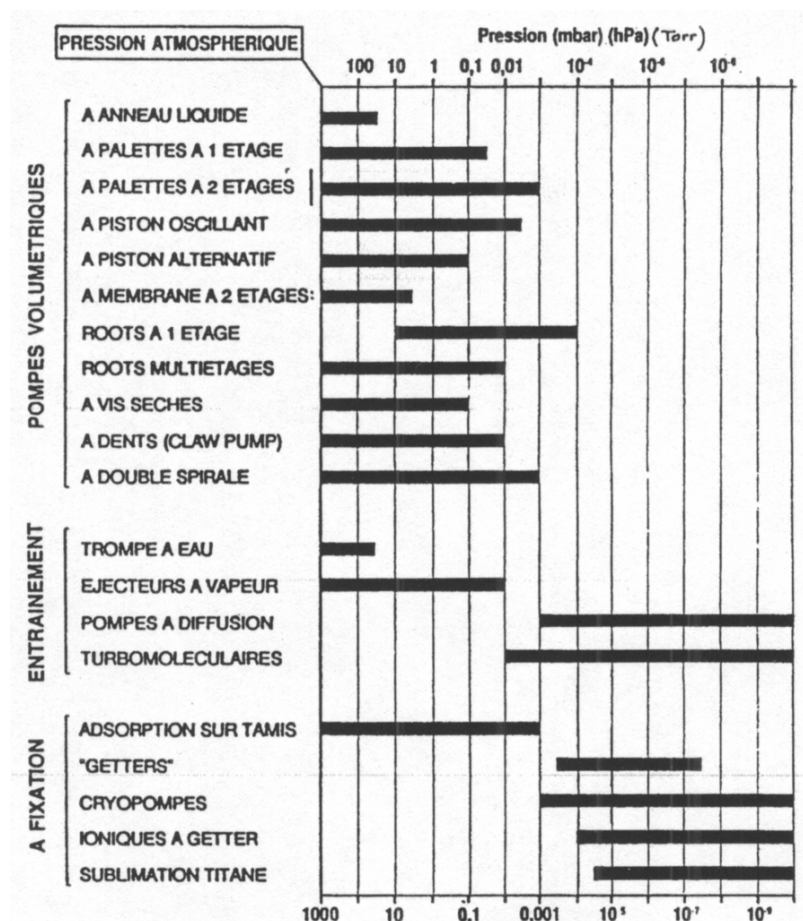
Dans le cadre de notre étude, la pression de la ligne avant analyse doit être voisine des 10^{-8} , 10^{-9} torr, c'est-à-dire appartenir au domaine de l'ultravide selon la classification décrite dans le tableau ci-dessus (tab. 3.1). Pour atteindre un tel vide, trois types de pompes doivent être utilisés.

3.4.2 Pompes à vide

Selon la définition proposée par G. Grigorov et V. Kanev ([46] Grigorov and Kanev, 1970), les **pompes à vide** sont des dispositifs évacuant les gaz et les vapeurs d'un récipient où on désire obtenir le vide. Le mode selon lequel le vide est réalisé permet de décrire le type de pompe à vide utilisé.

Il n'existe cependant pas de pompe à vide universelle, c'est-à-dire qu'il est nécessaire de **combiner** successivement l'action de pompes de différents types pour atteindre un vide souhaité. En effet, une pompe qui sera efficace pour l'obtention ou l'entretien d'un vide modéré, ne pourra pas permettre de parvenir à un vide poussé ou ultravide. La combinaison de plusieurs pompes (nommées alors chronologiquement et à juste titre « primaires », « secondaires », voire si nécessaire « intermédiaires ») permet de passer progressivement de la pression ambiante, atmosphérique, à une pression correcte pour l'analyse.

Ainsi, sur la nouvelle ligne d'étude construite, nous avons fait appel aux trois types de pompes existants (volumétrique, à entraînement et à fixation) pour atteindre les 10^{-8} , 10^{-9} torr souhaités (fig. 3.1).



Nota bene : Les domaines indiqués sur ce document sont ceux cités dans le livre référencé et sont sujets à variation dans les différents ouvrages disponibles.

Figure 3.1: Domaine d'utilisation des pompes à vide ([92] Richardt and Durand, 1994)

3.4.2 a Pompe volumétrique

Le fonctionnement d'une pompe volumétrique est basé sur la loi de Boyle-Mariotte (à température fixée, le produit pression du gaz par volume utile est constant) et repose sur la variation périodique du volume utile de la chambre de la pompe. Sur la ligne Garodiox, la pompe utilisée est une **pompe à membrane** de type PMV 055-3 (Pfeiffer Vacuum). Sur ce type de pompe, un courant de 50 Hz met en action 100 fois par seconde un électroaimant qui attire et repousse une membrane en toile à base de néoprène. Contrairement à la majorité des autres pompes du même type, une pompe volumétrique à membrane ne possède pas de pièce rotative et ne nécessite donc aucun graissage particulier. Tout risque de pollution de la ligne d'étude par rupture de l'alimentation en huile est de ce fait évité ([92] Richardt and Durand, 1994).

Sur la ligne Garodiox, la pompe à membrane est placée en amont de la ligne d'étude directement sur la pompe à entraînement. Son rôle est de faciliter l'amorce de cette seconde pompe en abaissant la pression de la ligne dans la gamme des 10^{-1} torr.

3.4.2 b Pompe à entraînement

Une pompe à entraînement est une pompe qui permet d'obtenir ou entretient un vide moyen à poussé, par l'entraînement de molécules de gaz sous le jeu du déplacement de fluides (pompes à flux de vapeur) ou de corps solides (pompes turbomoléculaires) ([46] Grigorov and Kanev, 1970; [36] Duval, 1975).

Dans le cadre de notre étude, la pompe à entraînement utilisée est une **pompe turbomoléculaire** de type TMU 071 P (Pfeiffer Vacuum).

Une pompe turbomoléculaire se présente sous la forme d'une succession de volumes en série, limités par deux surfaces : l'une fixe et l'autre mobile. Lorsque les volumes compris entre ces surfaces solides contiennent un gaz sous une pression suffisamment faible (gaz suffisamment raréfié), le mouvement des surfaces mobiles entraîne les molécules de gaz. La mise en série permet d'accentuer le phénomène et de produire un effet de pompe. La vitesse de pompage d'un gaz par une telle pompe est liée à la masse des molécules en présence : plus les molécules à pomper sont légères, plus le temps nécessaire au pompage est grand.

Sur la ligne Garodiox, la pompe turbomoléculaire est positionnée à l'amont (vanne n°2²¹) et doit servir, après le lancement de la pompe à membrane (pompe primaire), à atteindre des pressions de l'ordre des 10^{-8} torr. Cette pompe va en fait avoir un double emploi : elle va servir à entretenir un vide voisin des 10^{-8} torr dans la partie de la ligne située avant la vanne n°10 (rôle de pompe secondaire dans la principale zone de purification des échantillons) et va faciliter l'amorçage des deux pompes à fixation disposées sur la seconde partie de la ligne (au-delà de la vanne n°10, rôle de pompe intermédiaire dans la zone proche du spectromètre de masse) pour l'obtention d'un ultravide voisin de 10^{-9} , voire 10^{-10} torr.

3.4.2 c Pompe à fixation

(i) Les principaux types de pompes à fixation

Il existe plusieurs types de pompes à fixation, et les domaines d'utilisation varient d'un type à l'autre. Dans tous les cas, une pompe à fixation fonctionne par piégeage physique ou chimique, et temporaire ou définitif des composés gazeux.

1. Pompes à sorption : le fonctionnement de ce type de pompes est lié à la sorption physique et/ou chimique des gaz sur certaines matières à structures poreuses (charbon actif...).
2. Pompes cryostatiques (ou pompes cryogéniques) : ces pompes piègent les gaz en les condensant sur des surfaces solides fortement refroidies.
3. Pompes ioniques à sorption (ou pompes ioniques à Getter) : développées à partir des simples pompes ioniques (appartenant à la famille des pompes à entraînement et grâce auxquelles les molécules de gaz étaient ionisées et les ions produits extraits au moyen d'un champ électrique ([46] Grigorov and Kanev, 1970)), les pompes ioniques à sorption utilisent en plus de l'ionisation la propriété qu'ont certains éléments (tels que les métaux) de fixer les gaz dans des conditions précises. Cette fixation définitive a lieu sur certains éléments de la pompe.

(ii) Les pompes à fixation mises en place sur la ligne Garodiox

Sur la nouvelle ligne Garodiox, deux pompes à fixation ont été mises en place. Ce sont toutes deux des **pompes ioniques à sorption** de type NW100CFF (Varian). Elles diffèrent par leur vitesse de pompage. Une pompe à forte vitesse de pompage (125 L/s) a été positionnée au niveau de la vanne n°11 et est destinée à entretenir l'ultravide dans la seconde partie de l'enceinte métallique. Une seconde pompe ionique à sorption développant une vitesse de pompage réduite (65 L/s) a été positionnée à proximité du spectromètre de masse (vanne n°15), afin d'entretenir le vide plus particulièrement au niveau de l'analyseur.

Après une première partie de purification située en amont de la ligne Garodiox, partie souillée par les différents composés contenus dans les échantillons, il est nécessaire de bien veiller à la

²¹ Se reporter au plan de la ligne Garodiox, disponible en annexe.

propreté de la partie de la ligne située juste avant l'entrée du spectromètre de masse : l'utilisation conjointe de deux pompes ioniques à sorption permet d'assurer un vide poussé dans la partie proprement analytique de la ligne d'étude.

(iii) Principe de fonctionnement d'une pompe ionique à sorption

L'action de pompage d'une pompe ionique à sorption est obtenue par couplage des phénomènes de sorption avec l'action de particules gazeuses ionisées. Une pompe ionique à sorption est constituée d'une anode multicellulaire formée d'une série de petits cylindres creux en acier inoxydable et d'une double cathode se présentant sous la forme de deux plaques de titane encadrant l'anode (fig. 3.2a).

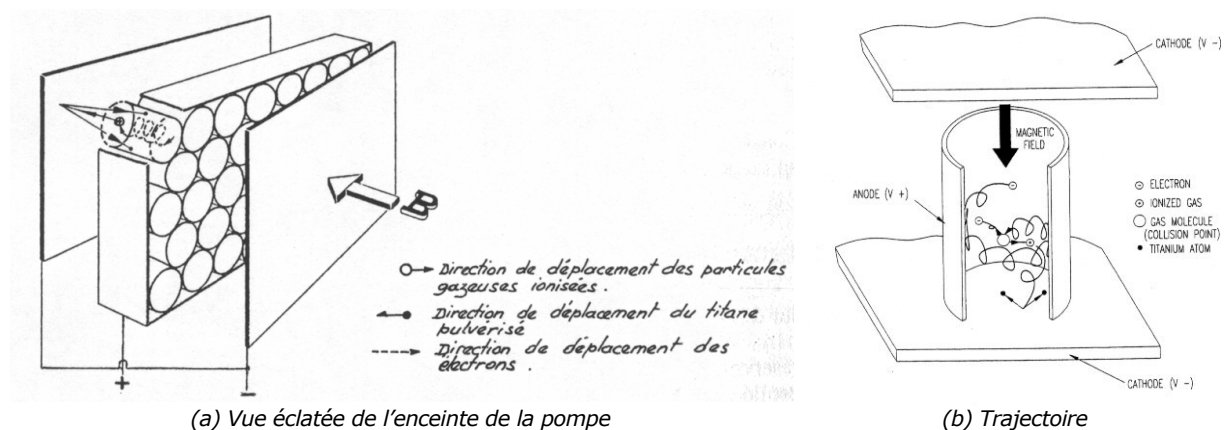


Figure 3.2 : Principe de fonctionnement d'une pompe ionique à sorption - 1/2 ([92] Richardt and Durand, 1994; [106] Varian, 2003)

La tension appliquée entre l'anode multicellulaire et les cathodes provoque une décharge spontanée d'électrons, qui libérés adoptent une trajectoire hélicoïdale sous l'influence du champ magnétique auquel est soumis l'enceinte de la pompe (fig. 3.2b). Cette trajectoire permet d'accroître la probabilité de collision entre les électrons et les molécules de gaz, assurant ainsi un meilleur rendement d'ionisation. Les ions positifs créés sont attirés par la cathode et viennent pulvériser le matériau (titane métal) qui la constitue, en produisant des atomes allant pouvoir se condenser sur les cathodes ou bien l'anode, recouvrant ainsi d'un fin film de titane d'une part les molécules de gaz ionisées et fixées sur les électrodes, mais aussi les molécules gazeuses réactives, non ionisées, s'adsorbant sur les électrodes ou bien s'associant aux atomes de titane (azote, oxygène, hydrogène...). Les molécules gazeuses ainsi recouvertes se retrouvent alors de fait piégées (fig. 3.3).

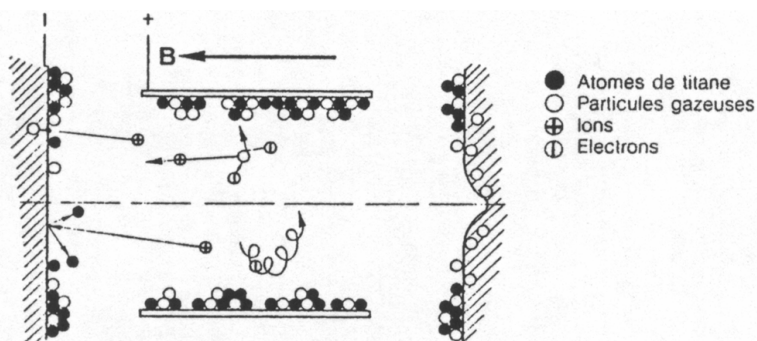


Figure 3.3 : Principe de fonctionnement d'une pompe ionique à sorption - 2/2 ([92] Richardt and Durand, 1994)

Il faut noter que l'énergie des molécules gazeuses ionisées est généralement suffisante pour que lors du « contact » avec la cathode, celles-ci pénètrent assez profondément dans le matériau

pour y être fixées par implantation, sans qu'il ne soit nécessaire qu'un film de titane vienne les recouvrir.

Alors qu'au niveau de l'anode, seule la condensation des atomes de titane est visible, au niveau des cathodes, il est possible d'observer deux types de zones : celles où a principalement lieu la sublimation du titane sous l'effet du bombardement ionique, et celles où se condensent préférentiellement les atomes de titane en piégeant les molécules gazeuses réactives ([92] Richardt and Durand, 1994).

Deux phénomènes sont donc à l'origine de l'effet de pompage des pompes ioniques à sorption : l'**implantation** des gaz ionisés au sein du matériau et l'**adsorption** des gaz réactifs sur la surface des électrodes (adsorption stabilisée par le dépôt superficiel d'un **film de titane**).

Du fait de son principe de fonctionnement, une pompe ionique ne se régénère pas d'elle-même. Une utilisation à faibles pressions assure des durées d'efficacité très importantes (plusieurs dizaines de milliers d'heures) avant qu'une régénération ne soit nécessaire.

3.4.3 Mesure du vide

3.4.3 a Par quel moyen mesurer le vide ?

Une estimation de la pression régnant dans la partie amont de la ligne, dans laquelle le vide est assuré par la pompe turbomoléculaire, peut être obtenue à l'aide d'un **capteur de pression** (ce sont les jauges internes des pompes ioniques qui permettent d'obtenir une estimation de la pression régnant dans la partie de la ligne pour lesquelles elles assurent le maintien du vide). Un tel instrument se compose d'un capteur *stricto sensu*, d'un calibreur, d'un relais électrique et d'un lecteur analogique ou numérique. Le capteur s.s. permet de mesurer une variation de la pression au sein de l'enceinte sous vide et de convertir cette variation en impulsion électrique. Le signal électrique est ensuite traité par le calibreur et transmis au lecteur, l'alimentation de l'instrument étant assurée par le relais électrique. L'ensemble constitué du capteur s.s. et du calibreur est nommé transducteur.

Le transducteur mis en place sur la ligne d'étude au niveau de la vanne n°3²², est un modèle **Baratron** (Absolute capacitance manometer) de type 722A de la marque Mks.

3.4.3 b Principe de fonctionnement d'un capteur de pression Baratron

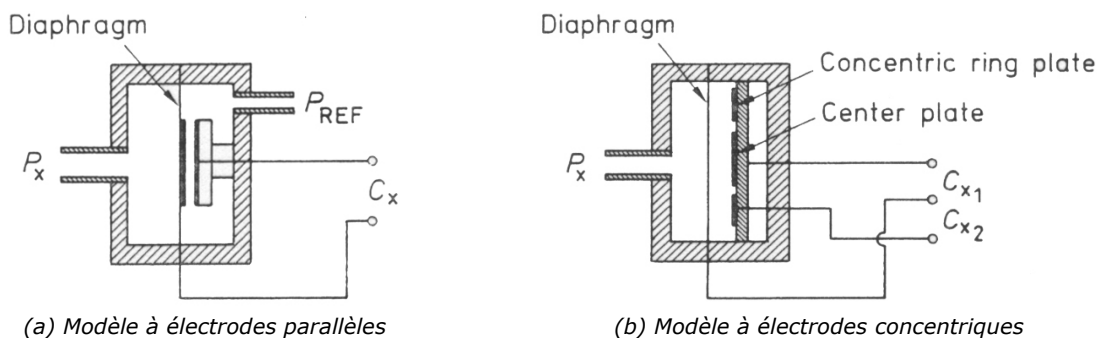
Le capteur s.s. est constitué d'une chambre de mesure reliée à l'enceinte sous vide par l'intermédiaire d'un tube métallique muni des connexions adéquates. La chambre de mesure est divisée en deux volumes séparés par une plaque d'épreuve métallique (ou **diaphragme**), sensible à la différence de pression existant entre les deux volumes de la chambre et dont la matière détermine la performance ([55] Ichinose and Kobayashi, 1990; [13] Bau, de Rooij et al., 1994). La face du diaphragme orientée vers l'enceinte sous vide, et donc vers la sortie du transducteur, est nommée face avant ; cette face est orientée vers la partie de la chambre nommée volume de mesure. L'autre face est appelée face arrière ou encore face de référence, étant donné que le volume de la chambre de mesure non connecté à la ligne sous vide (nommé volume de référence) est constamment maintenu à une pression inférieure à la résolution de l'instrument, au moyen d'un système à piégeage chimique.

La mesure de la pression est effectuée par l'intermédiaire du suivi de l'évolution de la capacité électrique d'un condensateur placé dans le volume de référence ([45] Grandke and Ko, 1989).

Différents modèles de capteurs existent en fonction de la répartition spatiale des électrodes (fig. 3.4) pouvant être disposées l'une sur la face de référence du diaphragme et l'autre au sein du volume de référence, ou bien toutes les deux sur un disque en céramique placé à proximité et parallèlement au diaphragme (à l'état de repos) ([13] Bau, de Rooij et al., 1994). Le capteur mis

²² Se reporter au plan de la ligne Garodiox, disponible en annexe.

en place sur la ligne Garodiox correspond à cette deuxième configuration ([77] MKS, 2001) (fig. 3.4b).



Nota bene : sur chacune de ces figures, le volume de mesure est celui de gauche, celui de référence, de droite.

Figure 3.4 : Configurations spatiales existantes pour le jeu d'électrodes des capteurs de pression à diaphragme métallique ([13] Bau, de Rooij et al., 1994)

Lors de l'analyse d'échantillons, la variation de la pression de la phase gaz au sein du volume de mesure va entraîner (indépendamment de la nature ou de la composition de la phase analysée) la déformation du diaphragme métallique, allant se courber d'une façon plus ou moins marquée vers l'intérieur du volume de référence. La déformation du diaphragme va entraîner la variation des capacités associées à chacune des électrodes (fig. 3.4b & fig. 3.5) : la capacité d'un condensateur peut être calculée à partir du rapport charge du condensateur sur différence de potentiel entre les électrodes, mais aussi par le rapport surface des électrodes sur distance les séparant (aux constantes diélectrique et de permittivité électrostatique près). La variation des capacitances peut être estimée par la modification engendrée sur le courant sinusoïdal de fréquence constante auquel sont soumises les électrodes.

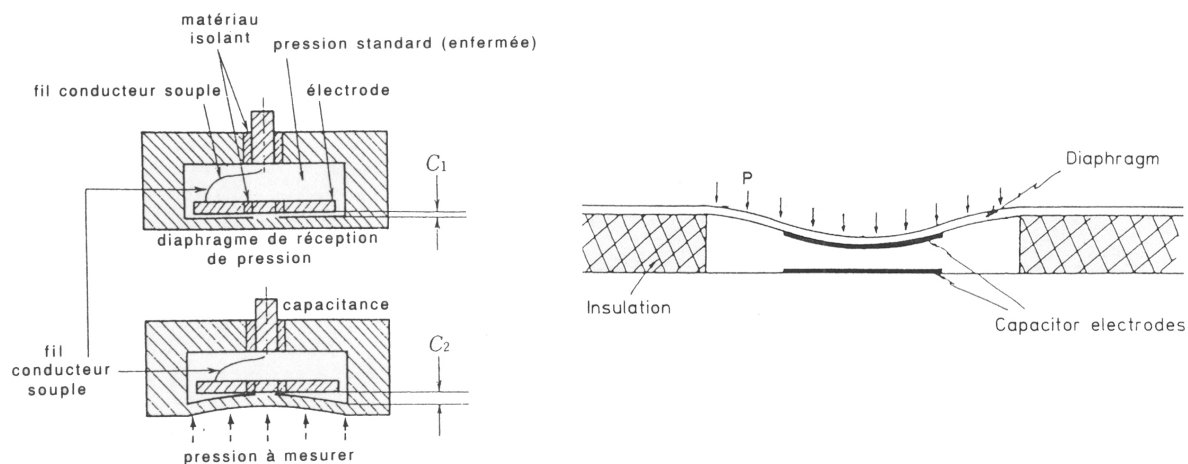


Figure 3.5 : Principe de fonctionnement d'un capteur de pression à diaphragme métallique (vues réduites au volume de référence)

Le signal électrique obtenu est linéarisé, ajusté au zéro (éventuellement précisé par l'opérateur), puis amplifié par le calibre pour une lecture sur l'instrumentation associée au transducteur ([77] MKS, 2001).

3.5 Organisation

A l'exemple des lignes d'étude existantes à l'IPGP et dans les autres laboratoires français ou étrangers, le nouvel outil analytique développé est divisé en deux parties : une première partie, en amont, doit servir aux phases de **purification** (voire même auparavant d'**extraction**) des échantillons et la seconde partie, en aval, à l'**analyse sur spectromètre de masse d'éléments en phase gaz**.

3.5.1 Extraction des échantillons

L'objectif de notre étude étant d'utiliser les gaz rares injectés avec le dioxyde de carbone comme traceurs, nous savons d'ores et déjà qu'il sera nécessaire de décrire parfaitement le gaz injecté, mais aussi les fluides en place dans les différents réservoirs ou aquifères, et ce avant même le début de l'injection.

Pour cela, des échantillons de différentes natures doivent être recueillis. Par exemple, des échantillons des fluides du réservoir avant stockage, ainsi que des roches, permettraient de déterminer le fond géochimique « naturel » (c'est-à-dire antérieur au stockage géologique du CO₂) ; des échantillons du gaz injecté permettraient de déterminer la nature de la perturbation anthropique engendrée par le stockage ; enfin, des échantillons de fluides provenant de la zone de stockage ou bien des zones de surveillance (aquifères...) permettraient de surveiller l'intégrité du site de séquestration.

Dans le cadre d'une étude globale, il s'avère donc nécessaire de posséder des échantillons de natures différentes, ce qui conduit à être en mesure de traiter ces différents types d'échantillons pour recueillir sous phase gazeuse les gaz rares que nous souhaitons analyser.

3.5.1 a Cas des échantillons rocheux

Les échantillons rocheux qui nous permettraient de décrire et quantifier certains phénomènes et échanges entre la roche réservoir et les fluides en présence, pourraient être analysés sur les lignes Aresibo I et II déjà équipées d'outils d'extraction appropriés (four, broyeur ou encore laser) (fig. 3.6).

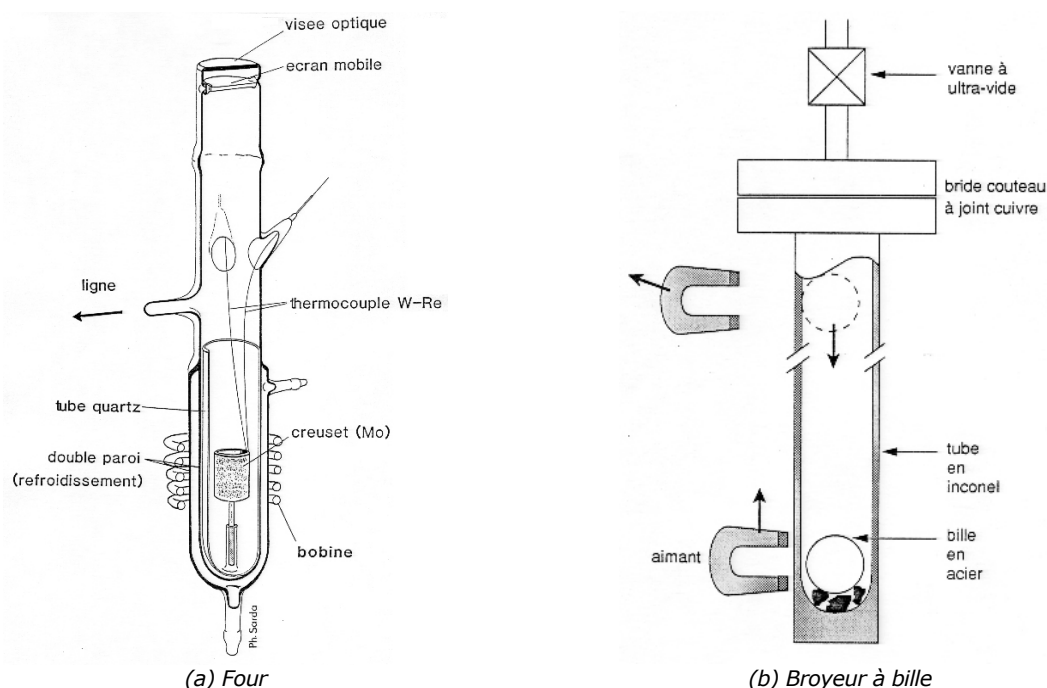


Figure 3.6 : Exemples d'appareillages mis en place sur les lignes d'étude Aresibo I et II ([95] Sarda, 1991)

Dans le cadre de ce doctorat, nous n'avons pas été amenés à étudier des échantillons rocheux, tels que des fragments de carottes. Nous n'avons pas jugé ce point prioritaire dans l'avancée de notre travail.

3.5.1 b Cas des échantillons gazeux

Déjà sous phase gazeuse, ce type d'échantillons ne nécessite aucun traitement d'extraction préalable. Les ampoules contenant les échantillons peuvent directement être branchées sur la ligne Garodiox avant purification puis analyse.

La thèse d'Anne Battani ([12] Battani, 1999) décrit deux campagnes d'échantillonnage de gaz contenus dans des réservoirs où la phase gazeuse est prédominante. Au cours de ces campagnes réalisées sur des gisements du Pakistan ou du Mexique, des méthodes d'échantillonnage différentes ont été utilisées. Les échantillons ont été prélevés en tête de puits, en surface, et le système d'échantillonnage utilisé, devant servir à contenir les gaz prélevés jusqu'à leur analyse au laboratoire, a été mis en place sur un dispositif de détente permettant de diminuer la pression du gaz en sortie de tête de puits (fig. 3.7). L'échantillonnage a pu être réalisé à l'aide de **tubes en cuivre**, fixés à l'aide d'une connectique adaptée sur le système de détente et fermés par pincement à l'aide de deux mâchoires métalliques (opération facilitée par la nature malléable du cuivre utilisé) (fig. 3.8). Cette technique peu coûteuse atteint apparemment ses limites (1) sur le terrain : où l'absence d'un support adapté peut être un obstacle à la fermeture correcte du tube de prélèvement (il est nécessaire de sceller très correctement le tube sans le tordre ou l'abîmer, pour éviter toute perte ou contamination de l'échantillon), mais aussi (2) au laboratoire : où il n'est pas facile voire possible de réaliser plusieurs analyses par échantillon.

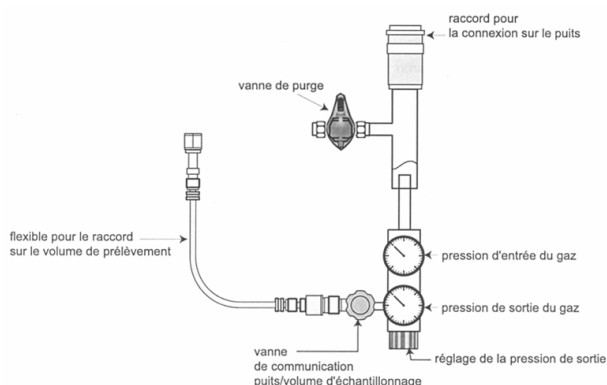


Figure 3.7 : Illustration d'un système de détente pour le prélèvement d'échantillons gazeux ([12] Battani, 1999)

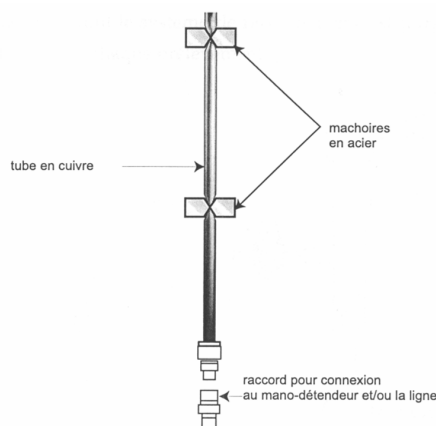


Figure 3.8 : Illustration d'un échantillonneur de type « tube en cuivre » ([12] Battani, 1999)

La seconde technique d'échantillonnage décrite dans la thèse d'Anne Battani et retenue lors de sa seconde campagne de prélèvements sur le terrain, repose sur l'utilisation en tant qu'échantillonneurs, de cylindres en acier inoxydable munis à leurs extrémités de vannes facilitant l'ouverture et la fermeture des volumes de prélèvement aussi bien sur le terrain, qu'au laboratoire (fig. 3.9).

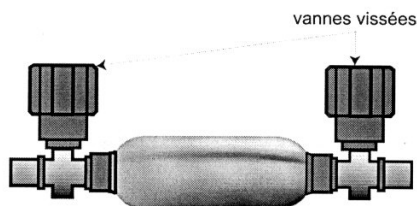


Figure 3.9 : Illustration d'un échantillonneur de type « cylindre en acier inoxydable » ([12] Battani, 1999)

Une troisième technique d'échantillonnage, non illustrée ici, est envisageable et consiste à prélever des gaz dans des ampoules en verre à une ou deux sortie(s) (ou vanne-s). Les ampoules à une sortie sont initialement sous vide, ce qui peut poser un problème dans la qualité de l'échantillon prélevé si ce vide ne se maintient pas jusqu'au prélèvement et que l'échantillon se retrouve alors contaminé par du gaz atmosphérique. Les ampoules à double sortie ne posent pas ce problème et sont donc (dans la mesure du possible) à privilégier, étant donné qu'elles peuvent être purgées sur le terrain en établissant un flux avec le gaz à prélever.

Les échantillons gazeux que nous avons été amenés à étudier ont été prélevés, selon le contexte de l'étude, dans des ampoules en verre à une seule sortie ou dans des cylindres en acier inoxydable à double sortie.

Nous avons équipé la ligne Garodiox d'un système de Détente et d'Introduction des Gaz (**Système DIG**) permettant la connexion de tous les types d'échantillons gazeux et le contrôle de la pression du gaz introduit dans la ligne pour analyse.

3.5.1 c Cas des échantillons liquides

(i) Introduction

Les moyens analytiques de la ligne Garodiox reposent sur l'analyse de gaz rares en phase gazeuse. Les gaz rares dissous dans les échantillons d'eau à analyser doivent donc être **extraits**, afin de les isoler en phase gaz pour pouvoir les purifier et les analyser.

Cette étape d'extraction étant assez complexe à mettre en place, nous avons prévu un petit système d'extraction dédié, en amont de la ligne Garodiox. L'extraction des gaz dissous est en effet une étape difficile, car elle peut notamment être à l'origine de fractionnements, qui doivent être maîtrisés (minimisés) et évalués afin de connaître précisément leur incidence sur les mesures réalisées.

De nombreuses équipes de recherche se sont déjà intéressées à l'extraction des gaz dissous et ont développé différentes techniques ayant pour objectif d'une part de réduire les risques de perte(s), mais aussi d'autre part d'atteindre les meilleurs taux de rendement possibles (maximisation du rapport quantité de gaz dissous extraite sur quantité de gaz présente à l'initial dans l'eau échantillonnée).

(ii) Exemples de techniques d'extraction décrites dans la littérature

Pour pouvoir analyser les gaz rares contenus dans un échantillon, il est nécessaire de les extraire. Différentes techniques d'extraction ont été développées et sont présentées dans la littérature. Ces techniques peuvent être regroupées en deux méthodes principales : nous parlerons dans un premier temps de la **méthode indirecte**, lors de laquelle l'extraction est réalisée sur des

lignes indépendantes de la ligne d'étude, puis nous parlerons dans un second temps de la **méthode directe**, pour laquelle l'extraction est réalisée directement sur la ligne d'étude.

Les méthodes décrites ci-dessous permettent de parvenir à des taux d'extraction pour l'hélium supérieurs à 99,99 % ([18] Beyerle, Aeschbach-Hertig et al., 2000).

▪ **Méthode indirecte : l'extraction a lieu sur une ligne indépendante de la ligne d'étude**

La méthode indirecte consiste à extraire séparément de la ligne d'étude les gaz dissous en vidant dans un premier temps, sur une ligne préparatoire annexe, le contenu des échantillons dans un volume de détente initialement sous vide. Lors de ce premier transfert, 80 % des gaz dissous contenus dans l'échantillon sont libérés sous phase gazeuse ([14] Bayer, Schlosser et al., 1989). Pour parfaire le dégazage, le contenu du réservoir peut-être agité ([14] Bayer, Schlosser et al., 1989; [62] Jenkins, Lott et al., 1991; [65] Kipfer, Aeschbach-Hertig et al., 1994; [73] Ludin, Weppernig et al., 1997; [18] Beyerle, Aeschbach-Hertig et al., 2000) ou chauffé ([72] Lott and Jenkins, 1998). La phase gazeuse produite est récupérée dans une ampoule en verre munie en entrée d'un capillaire destiné à empêcher tout retour en arrière des gaz isolés dans l'ampoule : la diminution du diamètre, due à la présence du capillaire, conduit à augmenter la vitesse de circulation des gaz dans cette zone, limitant ainsi la possibilité d'un flux inverse (i.e. un flux de sortie). La vapeur ainsi que la majorité des gaz entrant dans l'ampoule sont piégés par condensation solide (la vapeur d'eau devient glace) ou par adsorption sur charbon actif au niveau de la base de l'ampoule refroidie grâce à de l'azote liquide. Ce piégeage entretient ainsi la circulation des gaz du volume de détente vers l'ampoule. Ne pouvant être piégés sur le charbon actif à la température de l'azote liquide, l'hélium et le néon sont retenus dynamiquement dans l'ampoule par le flux gazeux entrant ([14] Bayer, Schlosser et al., 1989).

Le contenu des ampoules peut ensuite être transféré dans un volume métallique muni des raccords nécessaires, permettant le branchement sur une ligne d'étude ([62] Jenkins, Lott et al., 1991). Les ampoules en verre peuvent également être directement reliées à la ligne d'étude ([73] Ludin, Weppernig et al., 1997).

▪ **Méthode directe : l'extraction est réalisée directement sur la ligne d'étude**

Afin de permettre directement le branchement des échantillons sur une ligne d'étude équipée d'un dispositif permettant l'extraction des gaz dissous, des techniques plus directes ont été développées ([18] Beyerle, Aeschbach-Hertig et al., 2000). Ces méthodes permettent d'éviter les manipulations intermédiaires pouvant être à l'origine de pertes d'échantillon ou bien même de contaminations par l'atmosphère. Ces techniques présentent également l'avantage de limiter le travail sur verre (matériau fragile, de travail délicat).

Une fois connecté directement à la ligne d'étude, l'échantillon est libéré dans un volume de détente, dont le contenu est mélangé afin de faciliter le dégazage. Comme précédemment, le recours à des pièges refroidis à l'azote liquide permet de piéger la vapeur d'eau et les gaz autres que l'hélium et le néon, entretenant le flux de gaz de la zone de dégazage vers la ligne d'étude. Comme pour la méthode indirecte, le sens du flux peut-être contrôlé par un capillaire.

Dérivé de cette méthode, un protocole adapté à l'étude de l'eau contenue dans les pores de sédiments lacustres a été développé par des équipes suisses. Dans le cadre de ce projet, le dégazage se produisant au niveau du réservoir dans lequel est placé l'eau interstitielle n'est plus stimulé par agitation mécanique, mais par chauffage ([20] Brennwald, Hofer et al., 2003).

(iii) Développement d'un système d'extraction pour la ligne Garodiox

L'étape d'extraction des gaz rares dissous est une étape délicate, car à l'exemple des méthodes présentées dans la littérature scientifique elle doit permettre : (1) d'extraire l'ensemble des gaz rares dissous en maximisant les taux d'extraction et en minimisant les fractionnements, mais elle doit aussi permettre (2) de piéger les composés majoritaires de la phase gazeuse extraite (tels que la vapeur d'eau), pour réduire au maximum la contamination de la ligne d'étude par les composés parasites.

Bien conscients des difficultés que nous pouvions éventuellement rencontrer, mais aussi également de l'importance du travail qu'il faudrait réaliser pour développer notre propre système d'extraction (que nous souhaitions directement raccordé à la ligne Garodiox), nous avons décidé de laisser temporairement de côté la conception de ce système, pour se consacrer à temps plein au développement de la ligne Garodiox et de son squelette principal.

L'analyse des gaz rares dissous étant une nouveauté pour l'équipe de Géochimie et Cosmochimie de l'IPGP, nous avons souhaité adopter une démarche d'optimisation, alliant développement technique et analyse conjointe d'échantillons à haut intérêt. Nous avons souhaité que ces échantillons soient caractérisés par (1) leur facilité d'accès et la possibilité d'échantillonnage à répétitions, par (2) leur grande gamme de concentrations en hélium, déjà mesurée dans le passé par d'autres équipes de recherche et permettant donc de valider ou d'invalidier notre aptitude à mesurer ces concentrations, et par (3) l'analogie simple du site de prélèvement avec les sites de séquestration géologique du dioxyde de carbone. Nous avons mis à profit une collaboration de l'équipe, pour étudier en parallèle au développement de notre système d'extraction, les eaux d'un lac de cratère volcanique en Auvergne.

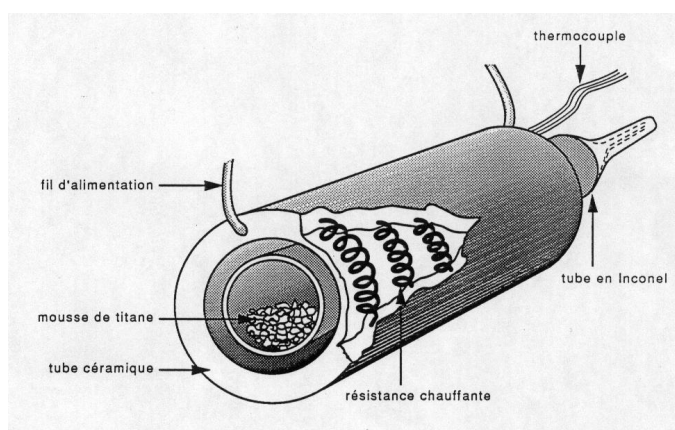
La mise au point de notre outil d'extraction étant une étape très importante dans le cadre de ce travail de doctorat, nous avons préféré y revenir plus en détail dans la partie suivante de ce mémoire (se reporter à la partie 4 du mémoire).

3.5.2 Purification des gaz

Afin de prévenir tout endommagement du spectromètre de masse, il est nécessaire de **purifier** les gaz échantillonnés, c'est-à-dire de parvenir à isoler les gaz rares des autres espèces (réactives) en présence. Cette purification a pour but d'obtenir une pression totale en gaz à analyser la plus faible possible, condition nécessaire mais non suffisante pour réaliser une bonne analyse ([95] Sarda, 1991; [12] Battani, 1999).

3.5.2 a Purification à chaud sur de la mousse de titane

Par analogie avec ce qui a pu être développé historiquement sur les lignes Aresibo I et II, une première purification est réalisée dans une enceinte contenant de la **mousse de titane** chauffée tout d'abord à des températures voisines des 800°C, puis refroidie à la température du laboratoire ([101] Staudacher and Allègre, 1982; [95] Sarda, 1991; [79] Moreira, 1997; [41] Gautheron, 2002) (fig. 3.10).



La résistance (d'environ 50 ohms) est coulée dans un ciment de silicate d'alumine, destiné à maintenir la forme spiralée de la résistance et à empêcher sa dilatation sous le jeu de la chaleur.

Un tube en céramique placé entre la résistance chauffante et le tube en Inconel 600 permet d'adapter facilement la résistance sur le four.

Figure 3.10 : Vue en coupe et en profondeur d'un four à mousse de titane ([95] Sarda, 1991)

Le choix du titane repose principalement sur ses affinités remarquables avec de nombreux gaz réactifs comme l'oxygène, l'azote, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone : ces gaz peuvent à la fois former des combinaisons chimiques (du type TiX) au contact du métal, mais aussi pénétrer le réseau métallique par dissolution ([100] Sourdillon, 1960). Les combinaisons chimiques produites sont le plus souvent irréversibles et les gaz fixés sont donc piégés sur la mousse de titane : ils sont isolés de la phase gazeuse résiduelle, se trouvant alors purifiée.

La mousse de titane placée dans une enceinte en Inconel 600 (alliage spécifique présentant une bonne résistance mécanique et à l'oxydation aux températures d'usage) est chauffée à l'aide de résistances électriques. Au contact du métal chaud, certaines des molécules de la phase gazeuse non purifiée vont se briser, et les atomes produits vont s'associer avec des atomes de titane pour former des composés stables se fixant aux surfaces métalliques (TiN , TiC et TiO) ([95] Sarda, 1991). Par opposition avec la simple dissolution des molécules gazeuses dans le réseau métallique, qui se produit notamment lorsque la mousse métallique refroidit, les réactions chimiques à hautes températures sont, dans la majorité des cas, irréversibles ([102] Stout and Gibbons, 1955; [100] Sourdillon, 1960). Même si le piégeage à basse température dans le réseau métallique permet d'améliorer la purification (notamment pour l'hydrogène), les molécules dissoutes peuvent très bien diffuser hors du réseau et retourner dans la phase gazeuse, ce qui n'est pas le cas des atomes fixés en associations chimiques avec le titane. Les réactions chimiques au contact de la surface du métal étant le phénomène principal permettant la purification de la phase gazeuse à analyser, le titane mis en place dans les enceintes en Inconel se présente sous forme de mousse, ce qui permet de maximiser la surface spécifique (et donc la surface réactive).

Le titane présente aussi la caractéristique de présenter une tension de vapeur faible aux températures de chauffe, ce qui permet de minimiser le risque de sublimation et de projections métalliques dans la ligne Garodiox. Dans le cadre de notre protocole et au regard des autres métaux pouvant être utilisés comme pièges (zirconium, tantale, columbium, thorium, cérium...), le titane présente certes une moins bonne conductivité thermique, mais il se caractérise surtout par sa très forte réactivité chimique.

3.5.2 b Piégeage spécifique de l'hydrogène

Une attention toute particulière doit être portée au cas de l'hydrogène. L'hydrogène provenant des molécules d'eau ou bien des hydrocarbures se brisant au contact de la mousse de titane chaude, s'associe difficilement avec le titane pour former des associations stables aux hautes températures et n'est pas non plus piégé par dissolution dans le réseau métallique au-dessus de 400°C. En fait, au-delà de cette température limite, l'hydrogène (bien piégé par le titane à des températures plus basses) diffuse au sein de la mousse métallique et retourne en phase gazeuse... la mousse de titane produit de l'hydrogène !

Or, pour s'assurer que la phase gazeuse soit correctement purifiée des atomes d'azote, carbone et oxygène, le protocole expérimental impose que les enceintes en Inconel soient portées à des températures voisines des 800°C. La conductivité thermique du titane étant faible, le retour à une température inférieure à 400°C, autorisant le piégeage de l'hydrogène sur la mousse de titane après l'arrêt des résistances électriques, nécessite un laps de temps trop important. Il a donc été prévu que la ligne Garodiox comporte, à l'exemple de ce qui a déjà pu être développé sur d'autres installations, des pièges spécifiques pour l'hydrogène ([95] Sarda, 1991).

Ces pièges peuvent notamment être constitués d'une enceinte en Inconel 600 dans laquelle sont placées de petites pastilles de St707 (poudre agglomérée d'un alliage à 70 % de zirconium, 24,6 % de vanadium et 5,4 % de fer). Préalablement activées pendant 10 minutes environ à une température comprise entre 400°C et 500°C dans le but de détruire le film protecteur (évitant une saturation prématurée du piège pendant le stockage au contact éventuel de l'atmosphère), ces pastilles constituent entre 20°C et 100°C un très bon piège à hydrogène : l'hydrogène y diffuse très rapidement, ce qui permet de maximiser le volume réactif disponible.

Du fait que seules des liaisons chimiques faibles s'établissent entre l'alliage de type St707 et l'hydrogène, le piégeage des atomes est réversible et dépend de la température à laquelle est

portée l'alliage utilisé : l'hydrogène adsorbé par le St707 à température ambiante peut être désorbé en chauffant l'alliage à des températures comprises entre 500°C et 900°C.

Sur la ligne Garodiox, un seul piège à hydrogène à pastilles St707 (nommé *Bulk Getter*) a été mis en place. Un cycle de purification à chaud (300°C environ) et à froid est assuré sur ce piège au cours des analyses pour améliorer le piégeage de l'hydrogène. Ce premier piège est renforcé par un second de type *SAES Getter* qui est, lui, maintenu à température ambiante. Ce second piège a un principe d'action similaire au premier, seule la composition du substrat varie (84 % zirconium et 16 % aluminium). L'association de ces deux pièges de compositions différentes a pour but de maximiser le piégeage de l'hydrogène.

3.5.2 c Remarque concernant les échantillons riches en hydrocarbures

Dans l'éventualité où les échantillons à analyser seraient riches en composés hydrocarbonés, il serait possible d'envisager de mettre en place sur la ligne Garodiox un système de **pré-oxydation des hydrocarbures** à l'aide d'une **mousse d'oxydes de cuivre** (CuO) chauffée à environ 800°C ([12] Battani, 1999).

La mousse d'oxydes de cuivre favorise à chaud le craquage puis l'oxydation en H₂O et CO₂ des hydrocarbures : sous l'action de la température, l'oxyde de cuivre est réduit en cuivre métal pour libérer de l'oxygène, qui peut ensuite s'associer aux atomes de carbone et d'hydrogène issus du craquage thermique des hydrocarbures.

Cette étape permet d'accroître le rendement des fours à mousse de titane, car la réactivité pour le titane des molécules d'eau et de dioxyde de carbone est plus grande que celle des hydrocarbures.

3.5.3 Mise au point d'un piège cryogénique thermorégulé

Après les différentes étapes de purification, la phase gazeuse résiduelle (constituée essentiellement des gaz rares) pourrait être directement analysée par spectrométrie de masse. Toutefois, dans l'objectif d'améliorer la qualité des analyses, nous avons décidé de mettre en place sur la ligne Garodiox un dispositif permettant d'une part la concentration des gaz rares dans un volume réduit de la ligne, mais aussi d'autre part leur séparation, pour pouvoir les analyser successivement et minimiser ainsi les risques de perturbations lors des mesures.

Ce dispositif se présente sous la forme d'un **piège cryogénique thermorégulé**, permettant de piéger tous les gaz rares par adsorption physique (et non chimique, les gaz rares étant globalement inertes) sur des grains de charbon actif refroidis à des températures voisines du zéro absolu, puis de désorber ces gaz successivement selon leur température de désorption, pour pouvoir les analyser séparément.

3.5.3 a Présentation du dispositif conçu pour la ligne Garodiox

L'objectif du piège cryogénique thermorégulé est d'être en mesure de piéger l'ensemble des gaz rares sur des grains de charbon actif, pour pouvoir ensuite les désorber séparément par paliers de température. Des instruments comparables sont déjà en fonctionnement dans de très nombreux laboratoires à travers le monde, y compris à l'Institut de Physique du Globe de Paris (par exemple, trois pièges cryogéniques équipent déjà les lignes Aresibo). Toutefois, malgré cette multiplication d'expériences, la construction et la mise au point de ce type de dispositifs restent des opérations délicates, chaque tête froide étant différente dans sa conception.

Le dispositif de base, acheté dans le commerce, se présente sous la forme d'un corps cryogénique produisant du froid au niveau d'une surface métallique. A ce dispositif fondamental, nous avons demandé à une société spécialisée d'étudier la mise en place d'une **pièce en cuivre** pouvant contenir des **grains de charbon actif**. Ces grains doivent pouvoir être refroidis par

contact entre cette pièce et la surface métallique froide du corps cryogénique. Le contact thermique entre la pièce en cuivre et la surface froide est assuré par l'ajout d'une feuille d'indium (composé à forte conductivité thermique) venant épouser les deux surfaces en contact (fig. 3.11).

La pièce en cuivre contenant les grains de charbon actif est raccordée à la ligne Garodiox et l'ensemble du dispositif, contenu dans une enceinte fermée (ou enceinte primaire), est placé sous vide primaire. Cette dernière précaution, associée à un bouclier thermique, permet d'annuler les pertes thermiques par contact avec l'air.

Enfin, après de nombreux essais infructueux, ayant eu pour but de tester les différents modèles disponibles dans le commerce, nous nous sommes adressés à une autre société spécialisée pour concevoir et mettre en place dans un sillon creusé sous la pièce en cuivre contenant les grains de charbon actif, une **résistance chauffante** d'environ 8 Ohm (et développant une puissance maximale de 50 Watt).

Cette résistance est reliée à un contrôleur, qui associé à un capteur de température (une diode en silicium thermométrique²³), permet de moduler la puissance de la résistance en fonction de la température souhaitée par l'utilisateur. Le corps cryogénique délivre par défaut toujours la même quantité de froid, c'est la **modulation** plus ou moins importante de la puissance de la résistance chauffante qui permet de jouer sur la température de la pièce en cuivre et donc sur celle des grains de charbon actif.

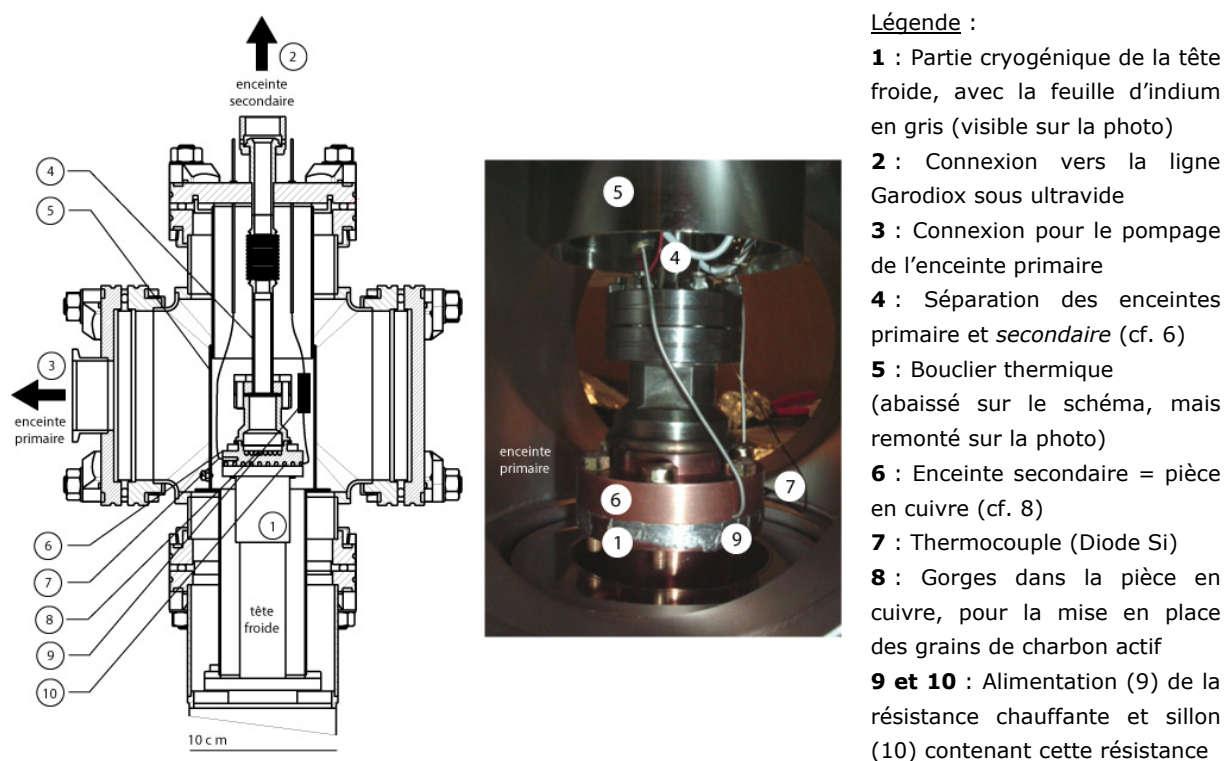


Schéma d'après un plan de la société Méca2000, modifié et complété.

Photographie du piège en cuivre monté sur la tête froide datée d'avril 2007.

Figure 3.11 : Vues détaillées du piège en cuivre à grains de charbon actif, fixé sur le corps cryogénique de la ligne Garodiox

²³ Sous courant constant (ou associée à un générateur de tension en série avec une grande résistance), une **diode au silicium** (ou *Silicon Diode* en anglais) peut être utilisée comme thermomètre. En effet, la tension aux bornes de la diode varie alors en fonction de la température du milieu ambiant, à raison de 2 mV par Kelvin (ou °C) environ. Calibrée, une diode au silicium permet donc de mesurer des variations de température.

3.5.3 b Présentation technique du système cryogénique adopté

Le système cryogénique mis en place sur la ligne Garodiox, pour le piégeage et la séparation des différents gaz rares en fonction de la température, est un modèle de la marque Leybold Vacuum. Ce modèle se compose d'un compresseur (modèle Coolpak 4000) associé à un corps cryogénique nommé **tête froide à deux étages**, ou encore plus simplement : *tête froide* (modèle Coolpower 7/25 *Dual stage cold head*). Le compresseur et la tête froide sont reliés par un système de tubes flexibles sous pression d'hélium.

Ce système opère selon le **cycle thermodynamique de Gifford-McMahon** : il produit du froid par compression et détente d'hélium ([74] McMahon and Gifford, 1959).

(i) Cycle thermodynamique de Gifford-McMahon et production de froid

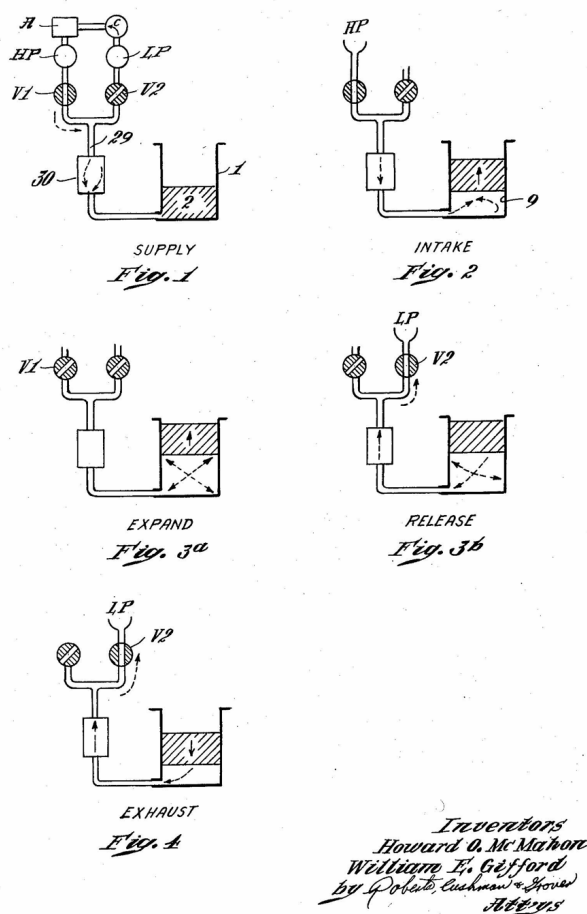
Le principe de Gifford et McMahon pour la **production de froid** peut-être décrit à l'aide de la figure suivante (fig. 3.12).

Ce principe repose sur des **cycles successifs de détente d'hélium gazeux**, conduisant selon les lois de la thermodynamique (application de la loi dite des « gaz parfaits ») au **refroidissement** de ce gaz et donc aussi à celui de son environnement (parois de la chambre de détente et conduits d'alimentation) ([74] McMahon and Gifford, 1959).

Gifford et McMahon proposent également une **optimisation** des cycles à l'aide d'un **régénérateur**, par l'entretien du refroidissement ou l'accélération de la production de froid : le régénérateur a pour rôle d'absorber la chaleur de l'hélium compressé (alors à une température de référence) en début de cycle, pour la redistribuer en fin de cycle au gaz détendu et donc refroidi, afin de ramener l'hélium à la température de référence.

Plus le gaz détendu est froid, plus la quantité de chaleur restituée par le régénérateur pour atteindre la température de référence est importante, donc plus la quantité de chaleur récupérée par le régénérateur sur le gaz entrant compressé pour retourner à son équilibre en début de cycle est importante, et donc plus le pré-refroidissement du gaz avant sa détente est poussé. Le régénérateur permet ainsi d'isoler la zone froide, de concentrer l'efficacité thermique du système en minimisant les pertes lors de la compression par exemple, mais aussi de protéger de trop basses températures les systèmes en amont (tels le compresseur).

Par cycles successifs, un tel fonctionnement permet d'atteindre des températures voisines de **quelques Kelvin** pour les parois de la chambre ou des conduits de la zone froide. La mise en place d'échangeurs thermiques performants au niveau de la zone froide permet de détourner la production de froid pour d'autres applications, telles que le refroidissement poussé de grains de charbon actif.



V1 : vanne d'entrée haute pression

V2 : vanne de sortie basse pression

1 : chambre de détente et son piston (**2**)

29 : conduits sous pression d'hélium

30 : régénérateur thermique, permettant les échanges thermiques entrée-sortie en flux continu

Le fonctionnement du système cryogénique peut être scindé en deux modes distincts. Le premier mode assure l'alimentation continue du système en hélium à haute pression (13 à 14 bars). Ce mode est invariable, et peut donc être qualifié de « régime permanent ». Le second mode fonctionne en revanche de manière cyclique et intervient directement dans la production du froid.

Mode permanent : Un fluide réfrigérant d'une source basse pression (LP), dans notre cas de l'hélium en phase gazeuse, est continuellement comprimé puis conduit au travers d'un refroidisseur à eau (A) vers un stockage à haute pression (HP). Le refroidisseur diminue la température du gaz comprimé pour la ramener à une température de référence (celle de la pièce dans laquelle est disposé le compresseur par exemple) : le refroidisseur absorbe la chaleur du gaz issue de la compression. Le mode cyclique est décrit ci-dessus.

Figure 3.12 : Illustrations conceptuelles du fonctionnement d'un corps cryogénique de type « tête froide » associé à un compresseur ([74] McMahon and Gifford, 1959)

(ii) Optimisation de l'efficacité du système par la multiplication du nombre de régénérateurs

Lorsque l'utilisateur souhaite développer l'efficacité du système, pour atteindre des températures proches des 10 K, ou bien même obtenir sur le même dispositif différentes températures associées à différentes chambres de détente, il est possible de retenir des dispositifs multipliant le nombre de régénérateurs (fig. 3.13). La mise en série de plusieurs régénérateurs, accompagnés chacun de leur propre chambre de détente, permet de créer un « gradient de

Le mode permanent est décrit dans la légende.

Mode cyclique : 5 étapes successives.

1. **Supply**. Ouverture de la vanne V1 et remplissage du système en hélium haute pression. Le piston reste bloqué en position basse, le gaz haute pression ne se détend que dans les conduits et le régénérateur. L'hélium est refroidi lors de son passage dans le régénérateur, dont la température est diminuée selon le processus décrit ci-après (étape 5).

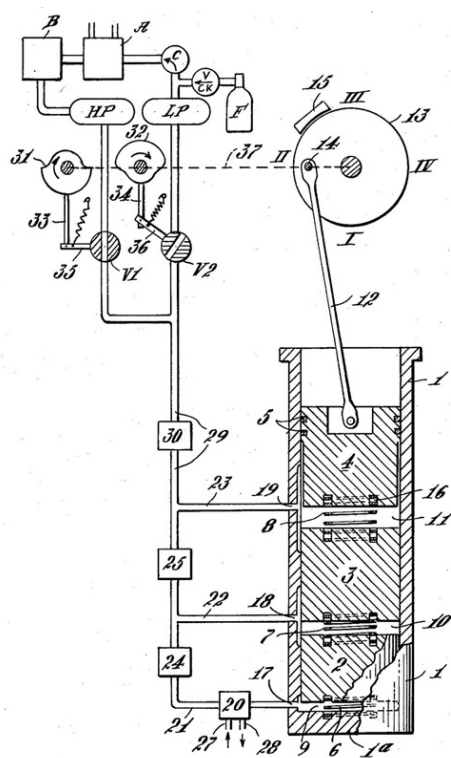
2. **Intake**. L'hélium se détend dans la chambre, le piston bouge pour augmenter le volume utile.

3. **Expand**. La vanne V1 est brutalement fermée. L'hélium continue à se détendre dans le système dont le volume croît toujours sous le mouvement du piston. Au cours de cette détente et selon les lois simples de la thermodynamique (proportionnalité entre la pression et le rapport température sur volume à quantité de matière constante), l'hélium se refroidit et refroidit également les parois de la chambre.

4. **Release**. La chute de pression entraîne à un seuil critique l'ouverture de la vanne V2.

5. **Exhaust**. La diminution du volume utile de la chambre, sous le jeu du piston, entraîne le transfert de l'hélium vers LP. Au cours de son transfert au travers le régénérateur, l'hélium est réchauffé à la température de référence, avant d'être comprimé et de nouveau délivré par la vanne V1.

température » entre l'entrée haute pression et la chambre la plus éloignée du dispositif de compression : le régénérateur le plus éloigné du compresseur est en effet celui qui a relativement le **pouvoir de réfrigération** le plus marqué, le gaz l'atteignant ayant déjà été refroidi par les régénérateurs précédents. Le pouvoir de chaque régénérateur est entretenu par la chambre de détente qui lui est associée. Des **échangeurs thermiques** peuvent être disposés sur chacune des chambres du dispositif, ou bien seulement sur la dernière si le système à plusieurs étages n'a juste pour but que d'améliorer la qualité du froid obtenu dans la dernière chambre ([74] McMahon and Gifford, 1959; [43] Gifford, 1992). Le modèle de corps cryogénique que nous utilisons sur la ligne Garodiox se compose de **deux étages**.



Légende partielle :

- A** : Réfrigérant à eau
- B** : Piège à vapeur d'huile (purificateur)
- C** : Compresseur
- F** : Bouteille extérieure pour remplissage du circuit en hélium
- HP** : Réservoir haute pression d'hélium
- LP** : Réservoir basse pression d'hélium
- V1** : Vanne d'entrée haute pression
- V2** : Vanne de sortie basse pression
- 2, 3, 4** : Pistons
- 9, 10, 11** : Chambres de détente
- 20** : Exemple de localisation d'un échangeur thermique permettant la « récupération » du froid produit, avec entrée (27) et sortie (28)
- 24, 25, 30** : Régénérateurs thermiques

L'ensemble régénérateur + chambre de détente + piston associés constitue un étage.

Pour plus de précisions sur les autres indications numériques, se reporter à la publication originale disponible gratuitement sur Internet.

Figure 3.13 : Illustration conceptuelle du fonctionnement d'un corps cryogénique, ou tête froide, à trois étages ([74] McMahon and Gifford, 1959)

(iii) Remarque d'appellation

Attention ! Bien que le terme « **tête froide** » soit normalement réservé à la seule partie productrice de froid d'un piège cryogénique thermorégulé (le corps cryogénique vendu par Leybold Vacuum à proprement parler), l'ensemble : corps cryogénique + pièce en cuivre (avec grains de charbon actif) + enceinte métallique primaire, est communément appelé « tête froide » dans notre laboratoire, et le sera également dans la suite de ce mémoire.

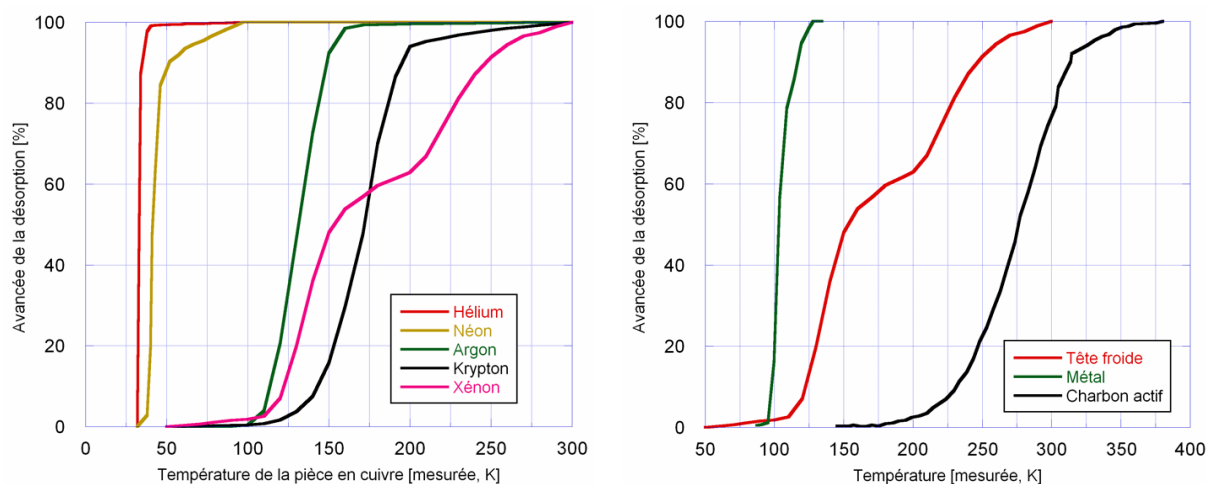
3.5.3 c Calibration, obtention des courbes étalon de désorption

(i) Présentation de la démarche et courbes de calibration

L'objectif de l'utilisation du piège cryogénique thermorégulé étant de séparer les différents gaz rares en fonction de leur température de désorption sur des grains de charbon actif, l'un des premiers travaux que nous avons été amenés à faire avec la tête froide, a été de déterminer les courbes de désorption pour chacun des gaz rares que nous souhaitons analyser.

A une température donnée, il apparaît pour chaque gaz rare, un **équilibre** entre une phase gazeuse libre et une phase adsorbée, piégée sur les grains de charbon actif. Plus la température du substrat (ici des grains de charbon actif) est faible, plus la phase piégée a tendance à augmenter au détriment de la phase libre. Autrement dit, plus la température du substrat est faible, plus la proportion de la phase piégée sur la phase libre augmente (et inversement).

En obtenant pour certaines valeurs de température et pour chacun des gaz rares, l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase libre, et en mesurant par spectrométrie de masse la proportion entre ces deux phases à chaque incrémentation thermique, il est possible de tracer des courbes de désorption donnant, en pourcentage, la proportion de la phase libre produite par rapport à la phase piégée initialement (fig. 3.14).



(a) Courbes de désorption pour l'hélium, le néon, l'argon, le krypton et le xénon, obtenues sur la tête froide de la ligne Garodiox

(b) Cas du xénon : Courbes de désorption sur la tête froide de la ligne Garodiox et comparaison avec les courbes de désorption obtenues sur du métal (acier inoxydable) ou sur des grains de charbon actif

Figure 3.14 : Courbes de désorption des gaz rares

(ii) Interprétation des courbes de désorption obtenues

La figure ci-dessus (fig. 3.14a) montre bien que la désorption de tous les gaz rares n'est pas simultanée, mais que pour chaque gaz rare, l'avancée de la désorption dépend différemment de la température du substrat : pour un piège initialement froid, une remontée en température va tout d'abord entraîner la désorption de l'hélium, puis celle du néon et ainsi de suite.

Alors que les courbes de désorption pour l'hélium, le néon, l'argon et le krypton correspondent bien à celles disponibles dans la littérature ([95] Sarda, 1991; [78] Monvoisin, Goulpeau et al., 2004), les légères différences observées pouvant notamment être expliquées par les incertitudes liées à la mesure de la température ; la courbe de désorption du xénon présente une allure à deux paliers que nous allons essayer d'expliquer.

(iii) Cas particulier de la courbe de désorption obtenue pour le xénon

La figure 3.14b dresse sur le même graphique les courbes de désorption du xénon sur la tête froide et sur des grains de charbon actif ou une surface métallique nue (en acier inoxydable). Ces deux derniers tests de piégeage sur des grains de charbon actif ou sur une surface métallique nue ont été réalisés en tout début de doctorat, à l'aide d'un dispositif refroidi par de l'azote liquide et contrôlé grâce à une résistance chauffante associée à un thermocouple (simulacre de tête froide).

La mise en parallèle de ces trois tests permet de mieux comprendre l'origine de la forme de la courbe de désorption du xénon que nous obtenons sur la tête froide. En effet, comparé à ce que nous observons pour les quatre autres gaz rares, le xénon ne semble pas se désorber uniquement

des grains de charbon placés dans la tête froide, mais également de la pièce métallique contenant ces grains de charbon actif. Il y aurait donc une compétition pour l'adsorption du xénon, entre les grains de charbon actif et la surface métallique interne de la tête froide.

Un résultat comparable pour la désorption du xénon sur le piège d'un corps cryogénique a pu être relevé dans une publication ([78] Monvoisin, Goulpeau et al., 2004). Si ce n'est par la publication de la courbe de désorption qu'ils ont tracée, les auteurs ne font pas autre mention dans leur article de l'allure en double palier de leur courbe et ne tentent pas de l'expliquer (sans doute car la proportion de xénon qui serait piégée sur le métal est pour eux bien moins importante que celle que nous avons pu constater sur la courbe que nous avons obtenue).

Dans le cadre du doctorat, l'amélioration de la désorption du xénon sur la tête froide n'a pas été jugée prioritaire.

Ce travail nécessitera sans doute une meilleure compréhension de la répartition des températures dans la tête froide, car il est peu probable que le problème vienne d'une compétition entre les surfaces spécifiques (disponibles pour l'adsorption) de métal ou de charbon actif. En effet, la tête froide renferme une trentaine de grains de charbon d'une masse unitaire de quelques milligrammes : la surface spécifique du charbon actif est donc vraisemblablement très supérieure à celle du métal.

(iv) Séparation des gaz rares et notion de température optimale de désorption

La figure précédente (fig. 3.14a) nous montre que la température de désorption optimale d'un gaz n'est pas forcément celle pour laquelle la phase libre obtenue à l'équilibre est égale à la phase piégée initialement. En effet, pour la majorité des gaz rares, la fin de la désorption coïncide avec le début de la désorption d'un autre gaz (exemple de l'hélium et du néon, ou encore de l'argon et du krypton).

Il apparaît donc que la température optimale de désorption d'un gaz donné est celle pour laquelle la proportion de phase libre sur la phase initialement piégée est maximale, alors que la même proportion pour le gaz rare qui se désorbe au palier de température supérieur est minimale. Il n'est donc pas possible d'isoler à 100 % un gaz rare pour pouvoir l'analyser séparément. Il est en revanche possible de jouer sur la valeur de température de la tête froide pour parvenir à une désorption optimale.

Grâce aux courbes de désorption que nous avons dressées, nous avons pu réaliser différents tests et avons pu définir des phases d'étude, comme celles décrites dans le tableau ci-dessous (tab. 3.2). Ces phases regroupent l'ensemble des composés analysés simultanément sur le spectromètre de masse de la ligne Garodiox.

Nom de la phase	Température de la tête froide	Proportion de la phase désorbée sur la phase piégée initialement au palier de température choisi [%]				
		Hélium	Néon	Argon	Krypton	Xénon
Hélium	30 K	> 90	< 3	~ 0	~ 0	~ 0
Néon	70 K	< 10	> 95	~ 0	~ 0	~ 0
Argon, krypton et xénon	300 K	~ 0	< 2	100	100	100

Tableau 3.2 : Valeurs de température retenues pour la séparation des gaz rares sur la tête froide de la ligne Garodiox

La tête froide permet donc de concentrer les gaz rares tels que l'hélium et le néon, qui ne peuvent être à l'opposé de l'argon, du krypton et du xénon piégés par des systèmes plus conventionnels (doigt métallique contenant des grains de charbon actif et refroidi à la température de l'azote liquide par exemple). Selon l'exemple donné par le tableau ci-dessus (tab. 3.2), la tête

froide permet également de séparer les éléments analysés en différents groupes ou phases, via le contrôle de la température du corps cryogénique.

Mais quels sont finalement les phénomènes physiques responsables des différences de comportement observées en terme d'adsorption pour les cinq principaux gaz rares ? Nous nous proposons dans le point suivant de revenir très rapidement sur la théorie de l'adsorption, afin de parvenir à mieux comprendre les mécanismes physiques qui se cachent derrière les courbes de désorption que nous avons obtenues.

(v) Comprendre les courbes de désorption à l'aide de la physique de l'adsorption

L'**adsorption physique** est un phénomène exothermique. Ainsi, la variation d'énergie entre les états désorbé ou adsorbé d'un élément sur un substrat est négative : lors de l'adsorption, il y a perte d'énergie, de chaleur.

De nombreuses études se sont intéressées à la détermination des états énergétiques des gaz rares adsorbés sur différents substrats, tels que du graphite ou du noir de carbone²⁴ (se référer à ([116] Young and Crowell, 1968) pour une liste non-exhaustive). Le tableau suivant (tab. 3.3) présente les résultats théoriques, pour un substrat de type graphite, d'une étude de détermination des minima d'énergie d'interaction pour les cinq premiers gaz rares.

L'énergie d'interaction permet de décrire l'état énergétique associé à l'adsorption d'un élément sur un substrat : cette énergie décrit la quantité de chaleur cédée lors du processus d'adsorption, elle est donc toujours négative.

Elément	Energie d'interaction théorique [cal/mol]
Hélium	-347
Néon	-746
Argon	-1800
Krypton	-2720
Xénon	-3370

Tableau 3.3 : Minima théoriques d'énergie d'interaction des gaz rares pour une adsorption sur du graphite ([28] Crowell, 1957; [116] Young and Crowell, 1968)

L'interaction physique entre un élément et son substrat (pour un élément non polaire et un site d'adsorption non ionique) se caractérise par un jeu d'équilibre entre des forces attractives qui ont tendance à rapprocher l'élément de son substrat, ce sont des forces de type Van der Waals²⁵, et des forces répulsives, qui se manifestent quand les nuages électroniques d'atomes s'interpénètrent ([28] Crowell, 1957; [23] Bruch, Cole et al., 1997).

Quand l'élément est loin du substrat, son énergie d'interaction avec celui-ci est nulle : aucune force ne relie l'élément au substrat. En se déplaçant, un élément peut être conduit au voisinage du substrat et interagir avec ce dernier sous le jeu des forces attractives.

A l'échelle atomique, il existe une distance optimale entre l'élément et son substrat, pour laquelle les forces attractives sont grandes et les forces répulsives faibles. Cette distance correspond à un état faiblement énergétique, stable, d'interaction maximale (et donc d'énergie d'interaction minimale : on peut parler de « puits énergétique »), qui correspond à l'adsorption. Plus l'équilibre entre les deux types de force sera en faveur de l'attraction, plus l'adsorption sera stable et donc caractérisée par un niveau énergétique faible.

Ainsi, en observant les données fournies par le tableau ci-dessus (tab. 3.3), on constate que le krypton présente un minimum d'énergie d'interaction bien plus faible que celui de l'hélium. Pour

²⁴ ou produit de combustion incomplète.

²⁵ liaisons d'origine électromagnétique, faiblement énergétiques.

parvenir à désorber le krypton du graphite, substrat utilisé pour cette étude théorique, il faut donc fournir une énergie supérieure à celle nécessaire pour l'hélium.

Ces résultats théoriques sont en bon accord avec les courbes de calibration obtenues pour la tête froide de la ligne Garodiox. En effet, d'après ces courbes, l'hélium est désorbé dès 30 K, alors que le krypton ne se désorbe qu'à partir de 110 K, c'est-à-dire à un niveau énergétique plus élevé.

3.5.4 Analyse par spectrométrie de masse

La ligne Garodiox est équipée d'un spectromètre de masse quadripôle (analyseur à filtre quadripolaire), moins encombrant et moins onéreux, mais aux performances plus modestes que ceux des deux lignes Aresibo I et II.

3.5.4 a Mesures des concentrations des échantillons en gaz rares et détermination des rapports d'abondance

Notre travail analytique consiste à déterminer les concentrations en gaz rares au sein d'échantillons. Cette détermination, réalisée à l'aide de l'**analyseur quadripolaire** mis en place sur la ligne Garodiox, doit conduire à la mesure des concentrations des principaux isotopes représentatifs des gaz rares contenus dans les échantillons à notre disposition (^4He , ^{20}Ne , ^{22}Ne , ^{36}Ar , ^{40}Ar , ^{84}Kr , ^{129}Xe et ^{132}Xe).

La détermination des concentrations en gaz rares nous donne la possibilité de calculer des rapports d'abondance normalisés à l'air par exemple, rapports du type $(^i\text{X}/^{36}\text{Ar})/(^i\text{X}/^{36}\text{Ar})_{\text{air}}$, devant permettre de mieux comprendre les phénomènes en jeu : une augmentation des rapports d'abondance vers les isotopes les plus légers au sein d'un échantillon d'eau soulignera par exemple la prédominance du phénomène de diffusion (les isotopes légers diffusant plus rapidement que les isotopes lourds) et inversement, une augmentation des rapports dans le sens des isotopes lourds dans des échantillons gazeux marquera par exemple, dans un contexte de séquestration géologique du CO_2 , l'existence d'une mise à l'équilibre entre la bulle de gaz stockée et l'eau de la formation (la solubilité des gaz rares dans l'eau augmentant avec leur masse).

(i) Principe de fonctionnement d'un analyseur quadripolaire (spectromètre quadripôle)

Un spectromètre quadripôle est un analyseur à champ électrique, composé de quatre barres conductrices cylindriques couplées (i.e., soumises à la même tension) par paires et disposées de telle façon qu'elles délimitent un espace dans lequel vont pouvoir circuler les éléments à analyser. Le système peut être décrit à l'aide d'un repère géométrique orthonormé : si l'axe (Oz) est l'axe caractérisant l'espace de circulation, une paire d'électrode est disposée le long de l'axe (Ox), chaque électrode étant placée de part et d'autre de l'origine O à une distance communément notée r_0 , et les deux électrodes couplées de l'autre paire sont disposées de manière identique le long de l'axe (Oy) (fig. 3.15).

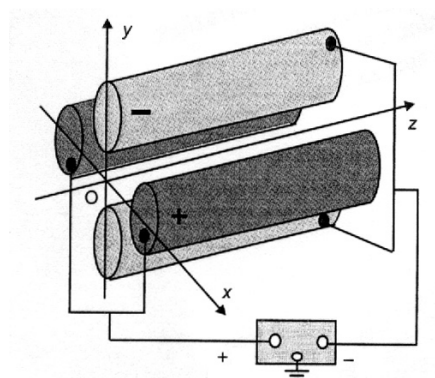


Figure 3.15 : Représentation schématique d'un spectromètre quadripôle ([93] Rouessac and Rouessac, 2004)

Le champ électrique appliqué se divise en une composante (tension) continue U et en une composante variable V_{RF} , d'amplitude maximale absolue V (fortement supérieure à U) et de pulsation w : $V_{RF} = V \cdot \cos(w \cdot t)$ ou encore $V \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot v \cdot t)$, si v est la fréquence du signal alternatif ; composantes telles que l'un des couples d'électrodes est porté à la tension $U - V \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot v \cdot t)$, et que l'autre couple est à la tension opposée ([108] Vinh, 1999).

En jouant sur la valeur de la fréquence du signal alternatif, ou bien sur les valeurs des paramètres U et V , l'utilisateur va pouvoir sélectionner les composés à analyser par leur rapport masse sur charge (m/z) ([93] Rouessac and Rouessac, 2004).

Un analyseur quadripolaire possède une source (filament) qui chauffée par effet Joule, libère un **nuage d'électrons** permettant l'ionisation de la phase gazeuse à analyser (chaque élément va interagir avec un ou plusieurs électrons et donc se charger une ou plusieurs fois), mais aussi des collecteurs (cage de Faraday et/ou multiplicateur d'électrons) permettant de mesurer le signal associé à un rapport m/z donné.

Entre la zone où a lieu l'ionisation et les collecteurs, les composés chargés à analyser vont passer entre les paires d'électrodes. C'est entre les paires d'électrodes que les éléments ionisés sont sélectionnés en fonction de leur rapport m/z (fig. 3.16).

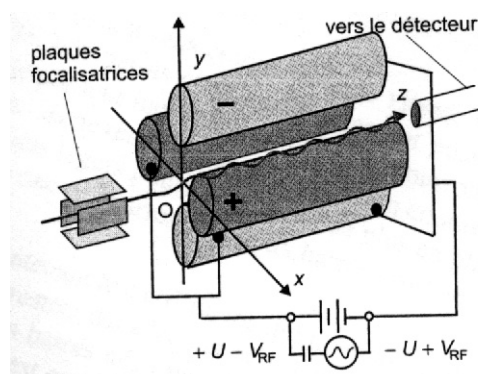


Figure 3.16 : Principe du filtre polaire en application dans un spectromètre quadripôle ([93] Rouessac and Rouessac, 2004)

Pour un champ électrique donné, l'analyseur va être capable de mesurer un rapport critique m/z (rapport communément appelé « masse », même si l'usage de ce terme est quelque peu restrictif et source d'éventuelles confusions avec la masse m au sens propre). Seuls les composés présentant cette masse critique (des composés différents peuvent avoir un rapport m/z identique : cas par exemple du néon ^{20}Ne chargé 1 fois et de l'argon ^{40}Ar chargé 2 fois...) sont dirigés vers les collecteurs par le champ électrique instauré au niveau des quatre électrodes (fig. 3.16).

Les atomes ionisés présentant un rapport m/z strictement inférieur au rapport critique sont entraînés par les variations de la composante alternative du champ électrique. Ils sont accélérés passant d'une électrode à l'autre en fonction de leur charge propre et en respectant les variations de polarité des électrodes : les électrodes initialement polarisées à l'aide des tensions $\pm U$ changent de signe selon la valeur du signal sinusoïdal (la valeur de l'amplitude V étant très supérieure à celle de la tension U) dès que la composante variable est appliquée. Lors de leur passage entre les électrodes, ces atomes sont déviés de l'axe central (Oz) et acquièrent un mouvement avec des amplitudes de plus en plus grandes... ils finissent par entrer en collision avec l'une des électrodes, et sont ainsi arrêtés. Le champ électrique a ainsi un rôle de **filtre passe-haut**, ne laissant passer que les atomes ayant un rapport m/z supérieur ou égal à la valeur critique définie par l'utilisateur.

Les atomes ionisés ayant un rapport m/z strictement supérieur à la valeur critique que l'on souhaite mesurer, sont beaucoup moins sensibles que les précédents aux variations de la polarité des électrodes sous le jeu de la composante transitoire du champ électrique. Leur « inertie » est

trop importante, et ils vont plutôt respecter la polarisation imposée (mais dissimulée) par la composante continue U. Les ions « lourds » (i.e., possédant un rapport m/z élevé) vont ainsi être déviés en fonction de leur signe vers l'un ou l'autre des deux couples d'électrodes et vont ainsi s'éloigner de l'axe central (Oz). Seuls les ions possédant un rapport m/z égal au rapport critique vont demeurer au centre de l'espace délimité par les quatre électrodes et atteindre les collecteurs pour y être mesurés. Le champ électrique joue ici le rôle de **filtre passe-bas**.

3.5.4 b Mesures des rapports isotopiques pour les gaz rares

Une connexion spécifique par cylindres échantillonneurs (ou **aliquots**) a été mise en place sur la ligne Garodiox, pour permettre le prélèvement de volumes représentatifs d'échantillons en vue d'analyses complémentaires sur l'une des deux lignes Aresibo.

Grâce à la performance des lignes Aresibo, nous sommes en mesure de déterminer avec plus de précision que celle pouvant être obtenue directement sur la ligne Garodiox, certaines concentrations (par exemple celles d'isotopes radiogéniques $^{40}\text{Ar}^*$, $^4\text{He}^*$, ou bien primordiaux ^3He ...), mais aussi certains rapports isotopiques caractéristiques des gaz rares.

3.5.5 Automatisation partielle de la ligne

Pour faciliter l'emploi en routine de la ligne et permettre aux utilisateurs un gain de temps non négligeable, la ligne a été automatisée au maximum. Cette automatisation a nécessité d'une part l'achat de vannes pneumatiques commandées par flux d'azote, mais aussi la mise en place d'un pilotage informatisé reposant sur une programmation de type Labview.

Cette automatisation est particulièrement utile dans les phases de :

- Mesure de blancs : permettant d'évaluer la **ligne de base** (ou « bruit de fond ») de l'installation. En suivant le protocole défini pour l'analyse d'échantillons, mais en n'injectant pas d'échantillon, il est possible de déterminer une ligne de base déterminant le **pouvoir de détection** de l'installation : pour un rapport m/z donné, il est impossible de repérer ou de détecter tout signal en provenance de l'échantillon dont l'amplitude est inférieure à celle du bruit de fond mesuré pour le même rapport m/z .
- Mesure de standards : permettant d'observer la **stabilité temporelle** et de déterminer la **sensibilité** de l'installation. Il s'agit d'analyser de façon répétée et entre les analyses réalisées pour les échantillons, un volume connu de gaz ou d'eau dont on connaît parfaitement la composition grâce aux modèles théoriques. Pour chaque gaz rare, la sensibilité est déduite du rapport signal obtenu au spectromètre sur la quantité de gaz introduite dans la ligne.
- Analyse des échantillons : ne sont automatisées que les phases de purification et d'analyse. Les phases, *délicates*, de mise en place de l'échantillon et éventuellement de détente ou d'extraction restent pour le moment à l'entière charge de l'utilisateur.

Les **vannes pneumatiques** mises en place sur la ligne sont reliées à un circuit externe d'azote industriel (circuit à une pression d'environ 10 bar). Pour des raisons de sécurité (pour éviter la mise à l'air de la ligne en cas de coupure électrique ou de défaillance par exemple), ces vannes ont été choisies normalement fermées et ne peuvent donc être ouvertes que sous flux d'azote. Actionnées à partir d'un boîtier manuel, ou pilotées à partir de l'ordinateur, des **électrovannes** ouvrent ou ferment (et dans ce cas purgent également) l'arrivée d'azote.

3.6 Montage de la ligne Garodiox

3.6.1 Présentation chronologique

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à décrire chronologiquement les différentes étapes de la conception, du montage et de la mise en fonctionnement de la ligne d'étude Garodiox.

Le tableau suivant présente les treize principales étapes de notre travail (tab. 3.4).

	Nom et description	Période	Lieu
1	Conception des plans et établissement d'un cahier des charges A l'aide de l'expérience du laboratoire et des attentes du travail de thèse, des plans conceptuels de principe ont pu être conçus. Ces plans nous ont permis d'évaluer nos besoins.	de novembre à janvier 2005	IPGP, centre CO ₂
2	Commandes et réception des colis Les échanges téléphoniques ou la prise de rendez-vous avec les représentants des fournisseurs, ont permis l'établissement des devis nécessaires au lancement des commandes gérées par le secrétariat du programme CO ₂ .	de décembre à janvier 2005	IPGP, centre CO ₂ et LGC
3	Essais de montages « au sol » de la ligne Evaluation du dimensionnement de l'installation, à l'aide d'un montage au sol des éléments commandés reçus.	février 2005	IPGP, LGC
4	Conception d'un bâti métallique, support vertical de la ligne Création du support vertical pour la future ligne d'étude. Ce support permet la fixation sur le plan vertical des plaques métalliques qui maintiennent la ligne.	de février à mars 2005	IPGP, Atelier (St-Maur-des-Fossés)
5	Essais de montage sur plaques de la ligne Pointage du positionnement des différents éléments sur les plaques métalliques du bâti en vue de leur fixation.	de février à mars 2005	IPGP, LGC
6	Réalisation de pièces spécifiques En prévision de la purification de la phase gazeuse des échantillons à analyser, il est nécessaire de concevoir et d'usiner à l'atelier de l'IPGP les enceintes des fours.	de mars à avril 2005	IPGP, Atelier (St-Maur-des-Fossés)
7	Assemblage de la ligne Après avoir assemblé sur table la majorité des éléments compris entre les vannes, il est possible de monter la ligne en se servant des vannes pneumatiques pour la fixer sur les plaques métalliques du bâti.	d'avril à juin 2005	IPGP, LGC
8	Montage du circuit de commande Le circuit de commande correspond au circuit externe d'azote et aux commandes électroniques des électrovannes. Le circuit comprend une bouteille d'azote industriel de 9 m ³ , le circuit de tubes en cuivre ou plastique associés, les batteries d'électrovannes, ainsi que le boîtier de commande.	de mai à juin 2005	IPGP, LGC
9	Mise sous vide et étuvage de la ligne La ligne assemblée et les trois pompes (1 turbomoléculaire, 2 ioniques) mises en place, le vide peut être réalisé. Cette étape permet de repérer les éventuelles microfuites, généralement associées à des problèmes de serrage des éléments métalliques. Un étuvage poussé de toutes les parties métalliques de la ligne a été réalisé à l'aide de cordons chauffants dans l'objectif de parvenir à désorber l'ensemble des composés ayant pu se fixer sur les parois métalliques lorsque la ligne était à l'air.	juin 2005	IPGP, LGC
10	Recherches de fuites, test de l'étanchéité de la ligne Pour tester l'étanchéité de la ligne et repérer les microfuites, des tests de fuite à l'hélium ⁴ He sont réalisés. La détection d'une fuite s'effectue à l'aide du spectromètre quadripôle mis en place sur la ligne.	juin 2005	IPGP, LGC
11	Conception et activation des pièges à mousse de titane et à hydrogène. La ligne mise sous vide et son étanchéité éprouvée, il est ensuite nécessaire de chauffer les différents pièges (fours à mousse de titane, pièges à hydrogènes) afin de les activer : l'objectif est de favoriser la désorption de l'hydrogène dans le cas de la mousse de titane et de supprimer les films protecteurs superficiels des pastilles pour les pièges à hydrogène.	fin juin 2005	IPGP, LGC
12	Pilotage informatisé L'automatisation de la ligne est la dernière étape de sa construction. Celle-ci repose sur la conception, à l'aide de logiciels informatiques adéquats, d'un programme permettant le recours à un ordinateur.	de l'été 2005 à l'été 2007	IPGP, LGC
13	Conception et montage du système cryogénique (tête froide) Une première étape, réalisée par la société Méca2000, a consisté à adapter une enceinte métallique sur le corps brut de la tête froide que nous avons acquis et à concevoir le système permettant l'adaptation d'un piège en cuivre à grains de charbon actif sur la partie froide de la tête froide. La mise en place de la résistance chauffante permettant la thermorégulation du piège a été assurée par la société Thermocoax après de multiples essais infructueux au LGC. Le LGC a ensuite développé le système de régulation et de contrôle automatique.	Méca2000 : juin 2006 Thermocoax : avril 2007 Essais et calibration au LGC : d'octobre 2006 à l'été 2007	IPGP, LGC

LGC : Equipe (anciennement laboratoire) de Géochimie et Cosmochimie de l'IPGP

Tableau 3.4 : Présentation chronologique des étapes de la construction de la ligne Garodiox

3.6.2 Tests d'étanchéité

Après la mise sous vide et avant de poursuivre la mise en fonctionnement de la ligne d'étude avec l'activation des pièges (n'ayant un intérêt que si ceux-ci ne se retrouvent plus à l'air), il est nécessaire de vérifier son étanchéité (étape n°10 du tab. 3.4).

3.6.2 a Recherches de fuites à l'aide des pompes à vide

(i) Utilisation de la pompe turbomoléculaire pour la détection des macrofuites

Lors de la mise sous vide de la ligne, les difficultés d'amorçage de la pompe turbomoléculaire peuvent permettre de localiser d'éventuelles macrofuites. En effet, aidée par la pompe primaire à membranes, la pompe turbomoléculaire doit rapidement monter en fréquence normale de fonctionnement (environ 1500 Hz) pour témoigner de l'absence de fuites majeures, principalement rencontrées au niveau de connexions métalliques mal serrées.

(ii) Utilisation des pompes ioniques pour la détection des microfuites

Une fois un premier vide de la ligne assuré à la pompe turbomoléculaire, vide incluant notamment les volumes morts des pompes ioniques, il est possible d'allumer ces dernières. Etant équipées de **jauges de pression**, les pompes ioniques vont être très utiles pour avoir une idée de la qualité du vide régnant au sein de la ligne.

Au regard des performances des pompes ioniques, un vide léger persistant (pression supérieure à 10^{-6} torr par exemple) permet d'indiquer la présence de microfuites, pouvant être localisées à l'aide des vannes manuelles ou pneumatiques, en jouant sur les volumes ouverts sur les pompes.

(iii) Limites liées à l'utilisation des pompes

L'utilisation des pompes pour éprouver l'étanchéité d'une installation sous vide, permet certes de repérer les éventuelles **zones de faiblesse** de l'installation, mais ne permet pas de localiser précisément une fuite, ou même de tester séparément chacune des connexions jointives ou des soudures présentes sur la ligne sous vide. Il est nécessaire de passer à une détection plus localisée et « active » des fuites : il ne faut plus chercher à contrôler seulement la qualité du vide à l'aide des régimes de fonctionnement des pompes, ou bien des valeurs de pression indiquées par les jauges internes, mais bel et bien parvenir à tester chaque point de faiblesse éventuel, afin d'être sûr de l'intégrité de l'installation.

3.6.2 b Recherche de microfuites par détection d'hélium ^4He

L'étanchéité globale de la ligne peut être contrôlée plus finement à l'aide d'un **diagnostic à l'hélium ^4He** . En effet, en appliquant localement au niveau de terminaisons de connexions métalliques, c'est-à-dire au niveau des jonctions des éléments métalliques contigus (dont l'étanchéité est censée être assurée à l'aide d'un joint en cuivre argenté), une aiguille reliée à un flux continu d'hélium ^4He , il est possible de détecter sur le spectromètre une éventuelle fuite.

Lors de l'application de l'aiguille sur une jonction métallique, la détection d'un pic par le spectromètre sur la masse 4, témoigne de l'existence d'une fuite sur la connexion testée, si le pic est important, ou sur une connexion voisine, si une toute petite variation par rapport à la ligne de base est observée. Les microfuites détectées à l'aide de l'hélium ^4He peuvent être liées à la mauvaise qualité du joint métallique utilisé ou à celle des connexions entre éléments, voire par endroit, à de trop grandes contraintes sur certaines constructions, empêchant les connexions de s'aligner précisément et de venir s'engager correctement sur le joint d'étanchéité.

La détection de fuites par diagnostic à l'hélium ^4He est nécessaire et primordiale car il s'agit d'une des méthodes les plus sûres et les plus efficaces pour s'assurer de l'étanchéité d'une installation sous vide.

3.7 Conclusion

Le premier objectif du travail de doctorat présenté dans ce mémoire, a consisté à mettre au point une nouvelle ligne d'analyse des gaz rares, dédiée à l'étude d'échantillons riches en provenance de sites de séquestration géologique du dioxyde de carbone. L'idée était de concevoir un prototype de laboratoire qui constituerait une première étape avant une éventuelle optimisation ou miniaturisation pour une éventuelle mise en place sur le terrain, au droit des sites de stockage. Ce premier objectif a en partie été atteint le **mardi 14 juin 2005**, lors de la première mise sous vide de la ligne Garodiox.

Cette nouvelle ligne d'étude se présente sous la forme d'un squelette métallique, maintenu sous vide à une pression d'environ 10^{-9} Torr. Telle que conçue initialement, cette ligne permet l'analyse des gaz rares en phase gaz, et plus précisément d'échantillons gazeux, ou même d'échantillons solides (fragments de roche) broyés pour libérer les gaz rares emprisonnés dans la matrice. Nous ne nous sommes pas intéressés à l'analyse d'échantillons de roche dans le cadre de ce doctorat.

Suite à la première mise sous vide de la ligne, marquant la fin de la construction de son squelette principal, nous avons réalisé différents tests non présentés dans ce mémoire. Ces premiers tests ont consisté en l'analyse répétée d'un volume d'atmosphère ambiant (dont la composition est supposée connue grâce, par exemple, au standard atmosphérique américain²⁶). Ils ont permis d'améliorer certains points du fonctionnement de l'installation et de définir précisément les premiers protocoles d'étude, en se fondant sur ceux adoptés pour les lignes déjà existantes au laboratoire (les deux lignes Aresibo).

Les cadre et contexte de l'étude menée supposent également l'analyse d'échantillons d'eau prélevés dans les aquifères d'observation des sites de stockage. L'objectif étant de parvenir à analyser sur la ligne Garodiox les gaz rares dissous dans ces échantillons, nous avons été amenés à travailler sur un procédé d'extraction permettant de transformer la phase gazeuse dissoute en une phase gaz, prête à être purifiée et analysée sur le spectromètre de la ligne Garodiox. Ce travail nous a conduit à concevoir et développer une extension, en amont de la ligne Garodiox, dédiée à l'extraction des gaz rares dans des échantillons d'eau.

Le développement de cette « pré- » ligne d'extraction nommée **système EGRD** (pour système d'Extraction des Gaz Rares Dissous), a reposé dans un premier temps sur un travail bibliographique, pour comparer les méthodes d'extraction déjà développées par différents laboratoires dans le monde, puis sur une importante phase de tests et de validation des choix faits et de la ligne d'extraction construite.

Pour des raisons à la fois pratiques, liées à notre retard et nos difficultés dans l'établissement d'une collaboration avec un site pilote de stockage de CO₂ (ou un analogue), nous avons choisi de tester le système EGRD au travers l'étude d'un lac de cratère volcanique : le lac Pavin, en Auvergne.

²⁶ **United States Standard Atmosphere** (1962) : He : 5,24 ppmv ; Ne : 18,18 ppmv ; Ar : 9340 ppmv soit environ 1 % en volume ; Kr : 1,14 ppmv ; Xe : 0,087 ppmv (*ppmv* fait référence à une fraction volumique, 1 ppm(v) = $1 \cdot 10^{-6}$). Ces valeurs sont données pour un air sec.

Partie 4

Analyse des gaz rares dissous
dans de l'eau : conception et
validation d'un système
d'extraction

4/

Analyse des gaz rares dissous dans de l'eau : conception et validation d'un système d'extraction

4.1 Introduction

4.2 Présentation du lac Pavin

4.2.1 Aspects limnologiques

4.2.2 Un analogue simple des sites de séquestration ?

4.2.2 a Détermination des concentrations d'équilibre avec l'atmosphère

4.2.2 b Concentrations en espèces dissoutes dans les eaux du lac Pavin

4.2.2 c Remarques sur l'origine du CO_2 dissous présent au fond du lac

4.2.3 Intérêt de l'étude du lac Pavin

4.2.3 a Analogie morphologique

4.2.3 b Une étude préliminaire à fort potentiel

4.3 Techniques de prélèvement et d'échantillonnage

4.3.1 Nécessité d'une technique adaptée

4.3.2 Synthèse bibliographique des techniques envisageables

4.3.2 a Techniques de prélèvement des eaux en lacs ou océans

4.3.2 b Techniques de prélèvement des eaux en nappes aquifères

4.3.3 Méthode d'échantillonnage retenue

4.3.3 a Dispositif de prélèvement des eaux

4.3.3 b Remarques importantes sur l'utilisation des tubes en cuivre

4.3.4 Raccordement des échantillons à la ligne Garodiox

4.4 Conception d'un système d'extraction des gaz rares dissous

4.4.1 Pourquoi concevoir un système d'extraction ?

4.4.1 a Limites d'utilisation de la ligne d'étude Garodiox

4.4.1 b Le problème de l'eau

4.4.2 Comment concevoir un système d'extraction ?

4.4.2 a Détente des échantillons d'eau sous pression

4.4.2 b Piégeage de la vapeur d'eau

4.4.3 Conception de notre système d'extraction

4.4.3 a Présentation du système d'extraction mis en place

4.4.3 b Un système flexible, adaptable à d'autres cas d'étude

4.5 Validation

4.5.1 Premiers essais au laboratoire

4.5.2 Validation à l'aide des échantillons collectés

4.5.2 a Une première limite liée à la méthode d'échantillonnage

4.5.2 b Une seconde limite liée à la méthode d'analyse

4.5.3 Conclusions sur le domaine de validité

4.6 Analyser les gaz rares dissous dans l'eau avec la ligne Garodiox

4.7 Conclusion

4.1 Introduction

La première année du doctorat a été consacrée à la conception, l'assemblage et la mise en fonctionnement du squelette principal de la nouvelle ligne Garodiox.

Au stade d'avancée de la construction de la ligne Garodiox en fin de première année, cette ligne permettait l'analyse d'échantillons de gaz ou de roches, bien que dans ce dernier cas, le recours à la ligne Garodiox ne soit par le plus pertinent étant donnés les équipements déjà disponibles au laboratoire avec les deux lignes Aresibo.

Pour développer les capacités d'analyse de la ligne Garodiox, nous avons souhaité travailler sur la conception d'un **système d'extraction** des gaz rares contenus dans des **échantillons fluides**, en nous concentrant pour le moment sur des échantillons d'eau, voire de saumure (et non d'huile, où la phase hydrocarbure est majoritaire). L'analyse des gaz rares contenus dans des échantillons d'eau impose leur extraction, c'est-à-dire l'isolement en phase gazeuse de l'ensemble des gaz rares dissous, contenus initialement dans les échantillons étudiés.

Nous avons donc été amenés à développer un système en amont de la ligne Garodiox, baptisé : **système EGRD**, pour système d'Extraction des Gaz Rares Dissous. Sa construction a été menée avec l'aide de Stéphane Moulin, stagiaire de première année de Master.

La mise en place d'un système d'extraction étant une opération complexe et délicate, étant donné qu'il faut être certain que le système retenu puisse permettre de récupérer l'ensemble des gaz rares dissous, nous avons choisi de mettre à profit une collaboration scientifique sur l'étude d'un lac de cratère en Auvergne, le **lac Pavin**, pour mettre en place et valider notre système d'extraction. Cette collaboration s'articule autour du projet de recherche ANR²⁷ « **Metanox**²⁸ » et associe des équipes de l'IPGP à d'autres laboratoires français.

Le choix de travailler en parallèle sur le développement de notre système d'extraction et le lac Pavin, repose sur les nombreux avantages de cette association. Comme nous le montrerons par la suite, le lac Pavin, du fait de ses caractéristiques, peut être considéré comme un **analogue simple** des réservoirs de séquestration géologique du CO₂. L'étude de ce lac nous permet donc de nous placer dans des conditions « assez voisines » de celles que nous pourrions trouver sur des sites de séquestration de CO₂.

La facilité d'accès au site, la possibilité d'effectuer des prélèvements réguliers (permettant la multiplication des tests au laboratoire) et de comparer nos résultats avec des mesures réalisées dans le passé par d'autres équipes de recherche, font du lac Pavin un sujet d'étude idéal. C'est la comparaison des données de la littérature avec les profils de concentration en hélium et en néon obtenus dans la colonne d'eau du lac, grâce à la ligne Garodiox et au système d'extraction EGRD, qui nous permettra de vérifier le bon fonctionnement de notre installation.

Dans cette nouvelle partie, nous présenterons dans un premier temps le lac Pavin, ainsi que les caractéristiques qui permettent de le définir comme un analogue de surface des sites de stockage géologique de CO₂ et un très bon site d'étude pour ce doctorat. Puis, ayant mis en évidence avec l'exemple de ce lac les difficultés à étudier les gaz rares dissous dans de l'eau et les défis associés à relever, nous présenterons les techniques d'échantillonnage sur site et d'extraction au laboratoire que nous avons adoptées, avant de dresser le bilan de la construction et de la mise en fonctionnement du nouveau système EGRD.

²⁷ Agence Nationale de la Recherche

²⁸ Projet **Metanox** : Projet ANR 2005-2008, portant sur l'étude de la biodiversité et des métabolismes, pour la détermination des dynamiques microbiologique, physique et géochimique du lac Pavin.

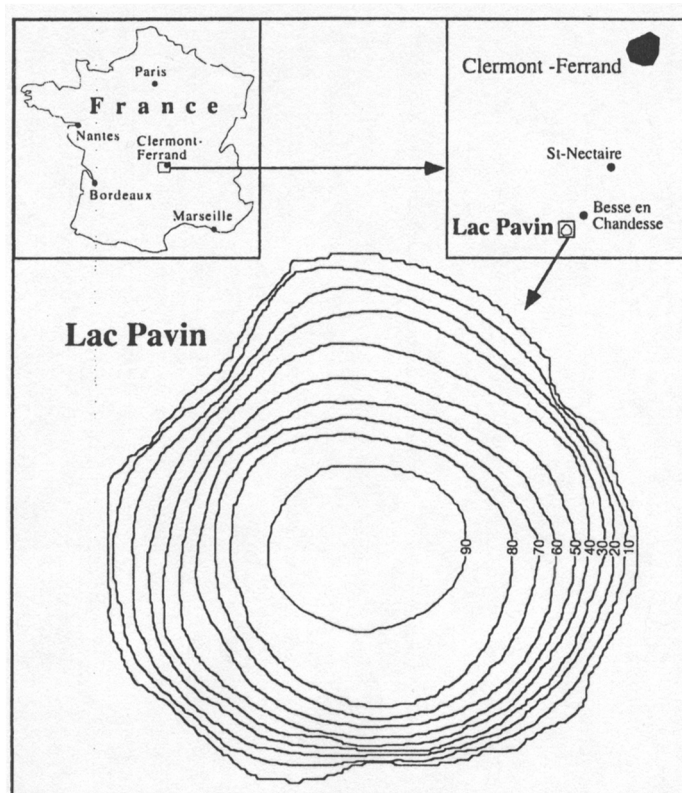
4.2 Présentation du lac Pavin

4.2.1 Aspects limnologiques

Lac de cratère de type **maar**, situé à environ 40 kilomètres au Sud-Ouest de Clermont-Ferrand (fig. 4.1), le lac Pavin appartient à l'ensemble volcanique le plus récent du Massif Central (dont la formation est datée à environ 6000 ans BP²⁹).

La morphologie toute particulière de ce lac, directement liée à son origine, lui confère une valeur de creux, à savoir le rapport de sa profondeur maximale (92 m) sur la racine carrée de sa surface (0,44 km²), certainement la plus élevée de France ([87] Pelletier, 1968; [91] Pourriot and Meybeck, 1995).

Plutôt profond pour une superficie modeste, le lac Pavin est également entouré de parois abruptes correspondant au sommet d'un cratère volcanique et constituant une véritable protection face aux grands vents dominants.



Les valeurs de bathymétrie sont données en mètres, par rapport au niveau de surface du lac.

Figure 4.1 : Localisation et bathymétrie du lac Pavin ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999)

Sous le jeu des caractéristiques climatiques régnant dans la région du lac Pavin, mais aussi des caractéristiques morphologiques et bathymétriques du lac, la colonne d'eau du Pavin s'est organisée sous forme de deux couches principales (tab. 4.1) : une supérieure, le **mixolimnion**, de la surface à 60 m de profondeur environ, et le **monimolimnion**, strate inférieure, de 60 à 92 m de profondeur. Alors que le mixolimnion est brassé saisonnièrement, le monimolimnion reste peu mélangé et constitue une **zone anoxique permanente** ([54] Hutchinson, 1957; [87] Pelletier, 1968; [91] Pourriot and Meybeck, 1995; [3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999; [39] Fonty, 2005).

²⁹ **BP** (Before Present) : Référentiel temporel utilisé en Géologie, dont l'origine a été fixée à l'année civile 1950.

La différenciation entre les deux couches d'eau ne se limite pas aux caractéristiques de brassage ou de stabilité, le monimolimnion pouvant également se distinguer par des valeurs de conductivité du milieu plus fortes (fig. 4.2), liées à l'augmentation de l'activité de nombreuses espèces au sein de la couche non mélangée. Cette augmentation rapide peut être observée pour plusieurs paramètres chimiques, et permet de différencier au sommet du monimolimnion, entre 60 et 70 m de profondeur, une zone de gradient chimique maximum nommée **chemocline** : les concentrations de la plupart des espèces dissoutes sont supérieures dans le monimolimnion à celles du mixolimnion, sauf pour les sulfates, les nitrates et l'oxygène ([87] Pelletier, 1968; [76] Michard, Viollier et al., 1994; [109] Viollier, Jézéquel et al., 1995; [110] Viollier, Michard et al., 1997; [7] Albéric, Viollier et al., 2000; [75] Michard, Jézéquel et al., 2003).

Plus finement, il est également possible de diviser le mixolimnion en deux autres strates (fig. 4.2 & tab. 4.1) : l'**épilimnion**, entre 0 et 10 m de profondeur, zone sous influence directe de l'atmosphère, dont la température moyenne varie fortement selon les saisons, et l'**hypolimnion** entre 20 et 60 m de profondeur à température stable voisine des +4°C. Epilimnion et hypolimnion peuvent être séparés par une zone de fort gradient thermique entre 10 et 20 m de profondeur nommée **thermocline**. Alors que l'épilimnion est brassé continuellement et présente des concentrations en éléments dissous voisines de celles à l'équilibre avec l'atmosphère, l'hypolimnion n'est brassé que saisonnièrement (à l'automne et au printemps, la surface du lac étant gelée pendant la période hivernale) lorsque la température des eaux de surface chute fortement et que le gradient de température de la thermocline chute. La stratification thermique : épilimnion supérieur chaud, hypolimnion inférieur froid s'estompe alors, permettant un brassage complet des eaux du mixolimnion ([4] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 2002).

Une augmentation de la température moyenne des eaux du lac peut également être observée au niveau de la chemocline, où la température augmente de +4°C environ pour la base de l'hypolimnion, à +5°C environ pour le monimolimnion (fig.2) ([87] Pelletier, 1968; [24] Camus, Michard et al., 1993; [3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999; [4] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 2002), la stabilité de la colonne d'eau à cette profondeur étant assurée par l'existence d'un gradient de densité entre l'hypolimnion et le monimolimnion.

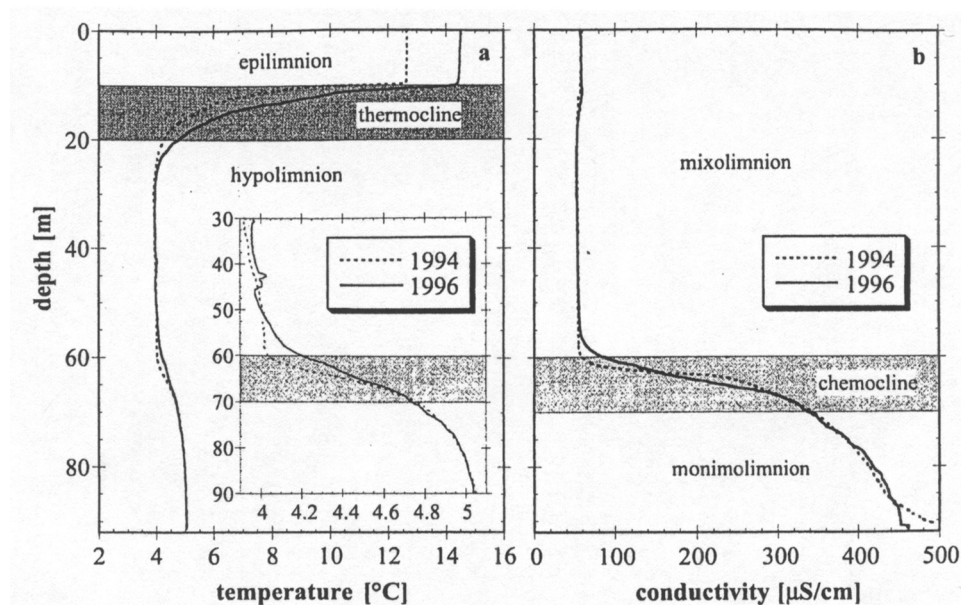


Figure 4.2 : Profils de température et de conductivité dans la colonne d'eau du lac Pavin obtenus les 20 septembre 1994 et 11 septembre 1996 ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999)

Nom		Description générale	Caractéristiques thermiques	Caractéristiques physico-géochimiques
Mixolimnion	Epilimnion <i>Surface mixed layer</i>	Entre 0 et 10 m de profondeur Couche d'eau brassée continuellement	Température variable au cours de l'année	Les concentrations en dioxygène dissous sont proches de celles à l'équilibre avec l'atmosphère
	Thermocline	Entre 10 et 20m de profondeur Augmentation de la densité des eaux	Couche marquée par un gradient de température négatif, d'amplitude variable selon les saisons	Faible gradient négatif de la conductivité Pic de concentration en dioxygène dissous dû à l'accumulation d'algues photosynthétiques
	Hypolimnion <i>Seasonally mixed layer</i>	Entre 20 et 60 m de profondeur Couche d'eau brassée saisonnièrement	Température constante sur toute la colonne d'eau (proche de +4°C)	Chute progressive de la concentration en dioxygène dissous
Chemocline		Entre 60 et 70 m de profondeur	Gradient positif de température de l'ordre de +1°C	Fort gradient positif de la conductivité soulignant une modification dans la composition chimique des eaux du lac Passage en quelques mètres de conditions oxiques à des conditions anoxiques (disparition du dioxygène dissous) et réductrices
Monimolimnion <i>Permanent anoxic layer</i>		En dessous de 70 m de profondeur	Température augmentant faiblement avec la profondeur (voisine des +5°C)	Couche modérément minéralisée : conductivité de l'ordre de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, augmentant avec la profondeur Couche d'eau anoxique permanente

Nota bene : Les gradients ou évolutions indiqués sont donnés dans le sens de la descente vers le fond du lac, c'est-à-dire dans le sens de l'augmentation de la profondeur.

Tableau 4.1 : Stratification détaillée de la colonne d'eau du lac Pavin ([4] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 2002)

La tendance à la stagnation de la couche d'eau inférieure a engendré l'existence d'un fort gradient chimique aujourd'hui bien visible au niveau de la chemocline, et a favorisé l'apparition du monimolimnion, caractérisé par son état anoxique permanent.

4.2.2 Un analogue simple des sites de séquestration ?

Le lac Pavin présente la particularité d'être stratifié en deux couches principales : une couche supérieure, brassée saisonnièrement et globalement en équilibre avec l'atmosphère pour ce qui concerne les concentrations en espèces gazeuses dissoutes, et une couche inférieure, isolée et non brassée, contenant des espèces dont les concentrations dépassent celles observées dans le cas d'un simple équilibre avec l'atmosphère (phénomène d'accumulation).

4.2.2 a Détermination des concentrations d'équilibre avec l'atmosphère

Pour pouvoir illustrer le phénomène d'**accumulation** au fond du lac Pavin, nous nous proposons de calculer les concentrations théoriques auxquelles nous pourrions nous attendre, si le monimolimnion était à l'**équilibre avec l'atmosphère**.

Les calculs présentés dans la suite de cette partie ont un but illustratif. L'objectif est de pouvoir établir pour les gaz rares (de l'hélium au xénon), mais aussi pour l'azote, l'oxygène, le dioxyde de carbone et le méthane, les concentrations théoriques dans les eaux du monimolimnion, qui devraient être retrouvées par mesure, si ces eaux étaient à l'équilibre avec une atmosphère fictive (de composition identique à celle en surface du lac).

Nous considérerons pour cette étude théorique une eau de température égale à +5°C et de salinité nulle.

Les concentrations théoriques en composés dissous dans une eau en équilibre avec une phase gazeuse peuvent être déterminées à partir de la **loi de Henry**. Cette loi s'écrit de la manière suivante (équ. 4.1) :

$$P_i|_{gaz} = Kh_i(T, S) \times x_i|_{liq}$$

Où : $P_i|_{gaz}$ est la pression partielle de l'élément i dans la phase gazeuse [Pa]

Kh_i , la constante de Henry de l'élément i [Pa]

T , la température de la phase liquide

S , la salinité de la phase liquide

$x_i|_{liq}$, la fraction molaire de l'élément i dans la phase liquide [1]

Équation 4.1 : Ecriture de la loi de Henry en fonction de la fraction molaire

En reliant la fraction molaire à la concentration, il est possible de réécrire la loi de Henry de la façon suivante (équ. 4.2) :

$$P_i|_{gaz} = Kh_i(T, S) \times x_i|_{liq} = Kh_i(T, S) \times \left(C_i|_{liq} \times \frac{M_{liq}}{\rho_{liq}} \right)$$

Où : $C_i|_{liq}$ est la concentration en élément i dissous dans la phase liquide [mol/L]

M_{liq} , la masse molaire de la phase liquide [kg/mol]

ρ_{liq} , la masse volumique de la phase liquide [kg/L]

Équation 4.2 : Ecriture de la loi de Henry en fonction de la concentration

Dans cette dernière équation (équ. 4.2), il apparaît clairement que la loi de Henry permet d'exprimer la relation de proportionnalité entre la pression partielle d'un élément en phase gaz et sa concentration dans une phase eau à l'équilibre avec la phase gaz.

Ainsi, connaissant les constantes de Henry (tab. 4.2) et les pressions partielles dans la phase gazeuse (tab. 4.3) pour chacun des éléments étudiés, il est possible de déterminer des valeurs de concentrations théoriques qui pourraient être obtenues si le monimolimnion était à l'équilibre avec l'atmosphère (tab. 4.4).

Élément	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄
Modèle	2	2	2	2	2	1	1	2	2
K_{hi} [10 ⁺⁹ Pa]	13,31	10,56	2,62	1,32	0,66	6,02	2,93	0,09	2,58

Nota bene : On entend par **modèle 1**, le modèle de calcul des constantes de Henry proposé par ([15] Benson and Krause, 1976) et par **modèle 2**, le modèle proposé initialement par ([27] Crovetto, Fernandez-Prini et al., 1982) et complété par ([96] Shan and Pruess, 2004).

Tableau 4.2 : Détermination des constantes de Henry pour les gaz rares et N₂, O₂, CO₂, CH₄ dans une eau à +5°C et de salinité nulle

Gaz	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄
Composition atmosphérique ⁽¹⁾	5,24 ppm	18,18 ppm	9340 ppm	1,14 ppm	0,087 ppm	78,084 %	20,94 %	350 ppm	1,7 ppm
Pressions partielles [10 ⁻⁶ atm]	Air sec à T°C quelconque								
	P _{totale} = 0,86 atm ⁽²⁾ et P _{p_{eau}} = 0 atm ⁽³⁾								
	4,51	15,63	8032	0,98	0,075	671522	180084	301	1,46
	Air saturé en vapeur d'eau à T°C = +5°C								
	P _{totale} = 0,86 atm ⁽²⁾ et P _{p_{eau}} = P _{vap-sat_{eau}} (5°C) ⁽³⁾								
	4,46	15,48	7952	0,97	0,074	664807	178283	298	1,45

Principe de calcul : La valeur de pression partielle pour chacun des gaz étudiés est déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$Pp_i = z_i \times (P_{totale} - Pp_{eau})$$

Où : Pp_i est la pression partielle en gaz i [Pa]

Pp_{eau} , la pression partielle en eau [Pa]

z_i , la teneur du gaz i dans la phase gazeuse considérée [1]

Notes :

⁽¹⁾ : composition atmosphérique moyenne en volume et dans un air sec, admise pour les 100 premiers kilomètres d'atmosphère au-dessus de la surface de la Terre.

Sources : Site internet de la NASA³⁰ et ([107] Verniani, 1966; [83] Ozima and Podosek, 1983; [63] Keeling and Whorf, 2004).

⁽²⁾ : correction de la pression atmosphérique standard (1 atm) pour le lac Pavin situé à une altitude de 1197 m.

⁽³⁾ : Pp_{eau} est la pression partielle en eau. Cette valeur de pression est nulle dans un air sec (absence de vapeur d'eau) ou bien égale à la valeur de pression de vapeur d'eau saturante ($P_{vap-sat_{eau}}$, déterminée pour une température donnée) quand l'air est saturé en vapeur d'eau. L'équation de Goff Gratch³¹ permet de déterminer la pression de vapeur d'eau saturante dans une atmosphère donnée. Ainsi, pour une température de +5°C (soit 278,15 K) cette équation donne une valeur de pression de vapeur d'eau saturante égale à 0,00860 atm.

Tableau 4.3 : Composition atmosphérique et détermination des pressions partielles pour les gaz rares et N₂, O₂, CO₂, CH₄, dans un air sec ou un air saturé en vapeur d'eau et en équilibre avec une eau à +5°C

³⁰ <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html>

³¹ Pour plus de détails : <http://cires.colorado.edu/~voemel/vp.html>

Élément	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄
Concentration théorique [cm ³ STP/g] ⁽¹⁾	4,23 10 ⁻⁸	1,85 10 ⁻⁷	3,82 10 ⁻⁴	9,27 10 ⁻⁸	1,41 10 ⁻⁸	1,39 10 ⁻²	7,66 10 ⁻³	4,41 10 ⁻⁴	7,07 10 ⁻⁸

Principe de calcul : Pour parvenir à calculer les concentrations théoriques qu'il serait possible de retrouver dans les eaux du lac Pavin si celles-ci étaient bien à l'équilibre avec une atmosphère, il faut utiliser la loi de Henry formulée en fonction de la concentration dissoute en un composé *i*. Pour simplifier notre démarche, nous considérons la phase liquide comme une eau pure. Les propriétés de la phase liquide sont donc identiques à celles de l'eau pure : la masse molaire vaut 18,02 g/mol et la masse volumique est prise à 10³ g/L (conditions de surface).

Notes :

⁽¹⁾ : STP signifie que le volume gazeux présenté est déterminé dans les conditions standard de pression et de température. La conversion [mol/L d'eau] en [cm³STP/g d'eau] est réalisée à l'aide de la relation suivante :

$$C_i^2|_{liq} = \left(C_i^1|_{liq} \times \frac{RT^{STP}}{Pp_i^{STP}} \right) \times \frac{1}{\rho_{liq}}$$

Où : $C_i^1|_{liq}$ est la concentration du composé *i* dans la phase liquide en [mol/m³]

$C_i^2|_{liq}$, la même concentration mais exprimée en [m³STP/g]

R , la constante des gaz parfaits [J.mol⁻¹.K⁻¹]

Pp_i^{STP} , la pression partielle standard (1 atm) [Pa]

T^{STP} , la température de référence (0°C soit 273,15 K) [K]

ρ_{liq} , la masse volumique de la phase liquide (celle de l'eau pure) [g/m³]

Tableau 4.4 : Valeurs des concentrations théoriques en gaz rares et N₂, O₂, CO₂, CH₄ dans une eau à +5°C, de salinité nulle et en équilibre avec une atmosphère saturée en vapeur d'eau

4.2.2 b Concentrations en espèces dissoutes dans les eaux du lac Pavin

Pour poursuivre la présentation du lac Pavin, nous allons présenter les **profils de concentration** dans la colonne d'eau du lac, déjà obtenus par d'autres équipes de recherche. Nous nous intéresserons notamment aux profils dressés pour le CO₂, l'hélium, le néon et l'argon.

(i) Concentrations en CO₂

▪ Concentrations mesurées disponibles dans la littérature

La concentration en dioxyde de carbone dissous dans le lac Pavin varie sur la hauteur de la colonne d'eau, comme peuvent le montrer les valeurs présentées dans le tableau suivant (tab. 4.5).

L'équipe de recherche à l'origine de ces analyses ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999) a ainsi pu constater qu'au niveau de l'épilimnion, les concentrations en CO₂ dissous sont faibles et inférieures à la concentration en équilibre avec l'atmosphère estimée à 0,015 mmol/L. La concentration augmente par la suite rapidement au niveau de l'hypolimnion et du monimolimnion pour atteindre au fond du lac les 16,5 mmol/L. La concentration en dioxyde de carbone dissous peut être traduite en une pression partielle qui devrait exister en phase gazeuse selon les lois de solubilité, si l'eau du fond du lac était mise en équilibre avec une atmosphère dans les mêmes conditions de concentrations, température et salinité. Cette pression partielle (théorique) de CO₂ déduite des 16,5 mmol/L mesurées au fond du lac a été estimée par les auteurs de cette étude à 0,25 atm !

Prof. [m]	Concentrations publiées et références bibliographiques associées						
	(a) ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999) - (b) ([76] Michard, Viollier et al., 1994)						
	N ₂ [mM]	O ₂ [μM]	CH ₄ [mM]	Dioxyde de carbone dissous			
				H ₂ CO ₃ * ⁽²⁾ [mM]		pCO ₂ ⁽³⁾ [atm]	
	(a) ²⁰ spt. 1994 ³¹² spt. 1996	(b)	(a) ²⁰ spt. 1994 ³¹² spt. 1996	(a) ²⁰ spt. 1994 ³¹² spt. 1996	(b)	(a) ²⁰ spt. 1994 ³¹² spt. 1996	(b)
1	- ⁽¹⁾	259	-	-	0,009	-	0,000198
2	²⁰ 0,519	-	²⁰ 0	-	-	-	-
5	³⁰ 0,523	258	³⁰ 0	³⁰ 0,0054	0,009	³⁰ 0,00012	0,000198
10	-	391	-	-	0,006	-	0,000123
12	-	413	-	-	0,004	-	0,000072
15	²⁰ 0,637	375	²⁰ 0	-	0,041	-	0,000691
20	³⁰ 0,668	324	³⁰ 0	³⁰ 0,043	0,116	³⁰ 0,00067	0,001842
25	-	292	-	-	0,166	-	0,002561
30	²⁰ 0,659	256	²⁰ 0	³⁰ 0,104	0,229	³⁰ 0,0016	0,003483
35	-	226	-	-	0,293	-	0,004424
40	²⁰ 0,662 ³⁰ 0,646	213	²⁰ 0 ³⁰ 0	³⁰ 0,212	0,348	³⁰ 0,0032	0,005255
45	-	187	-	-	0,425	-	0,006418
50	²⁰ 0,643 ³⁰ 0,655	175	²⁰ 0 ³⁰ 0	³⁰ 0,396	0,480	³⁰ 0,0060	0,007248
55	-	103	-	-	0,675	-	0,010119
57.5	-	9	-	-	0,897	-	0,013447
60	²⁰ 0,642 ³⁰ 0,663	6	²⁰ 0 ³⁰ 0,05	³¹ 1,25	1,181	³⁰ 0,0189	0,017833
62.5	-	0	-	-	2,288	-	0,034300
65	²⁰ 0,686 ³⁰ 0,696	0	²¹ 1,08 ³⁰ 0,97	³⁶ 2,21	5,899	³⁰ 0,0951	0,089076
67.5	-	0	-	-	9,268	-	0,141472
70	²⁰ 0,720	0	²² 1,14	³¹² 5	9,759	³⁰ 0,193	0,149504
75	³⁰ 0,764	0	³² 7,75	³¹⁴ 6	11,214	³⁰ 0,228	0,172413
80	²⁰ 0,724	0	²³ 0,05	³¹⁵ 9	11,734	³⁰ 0,248	0,180407
85	²⁰ 0,710 ³⁰ 0,715	0	²³ 3,41 ³³ 4,46	³¹⁶ 9	12,275	³⁰ 0,264	0,189404
88	-	0	-	-	12,265	-	0,189249
90	²⁰ 0,741	-	²³ 3,94	³¹⁶ 5	-	³⁰ 0,259	-

Nota bene : La première bande grise entre 10 et 20 m de profondeur marque la position de la thermocline, alors que la seconde entre 60 et 70 m de profondeur positionne la chemocline. Compléments : ([10] Assayag, Jézéquel et al., 2007, accepted).

Notes :

⁽¹⁾ : le tiret indique une absence de valeur pour la profondeur donnée et la référence indiquée.

⁽²⁾ : $[H_2CO_3^*] = [H_2CO_3] + [CO_2]_{aqueux}$, il s'agit de la concentration en dioxyde de carbone dissous dans l'eau du milieu étudié. Cette valeur dépend fortement du pH du milieu et est généralement opposée à la concentration totale $[\Sigma CO_2]$ dans l'eau, telle que : $[\Sigma CO_2] = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ ([112] Weiss, 1974; [3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999).

⁽³⁾ : pCO₂ correspond à la pression partielle qui devrait exister dans une phase gazeuse supposée en équilibre avec une eau aux températures (cf. tab. 4.6), salinités (considérées égales à 0,04 ‰ sur toute la colonne d'eau ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999)) et concentrations $[H_2CO_3^*]$ identiques à celles obtenues pour chaque profondeur échantillonnée. Il s'agit d'une pression fictive, permettant de souligner les sursaturations en dioxyde de carbone au fond du lac, par rapport aux conditions de surface.

Tableau 4.5 : Concentrations en N₂, O₂, CH₄ et CO₂ dissous dans la colonne d'eau du lac Pavin ([76] Michard, Viollier et al., 1994; [3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999)

▪ Notion de sursaturation par rapport aux conditions de surface

La détermination à une profondeur donnée, d'une pression partielle théorique déduite d'une concentration en un composé dissous, permet de voir si le composé est en **sursaturation** dans l'eau à cette profondeur : c'est-à-dire de vérifier si l'élément est plus concentré dans l'eau *in situ* qu'il ne le serait, à saturation, dans une eau aux mêmes conditions, mais à l'équilibre avec l'atmosphère (standard ou locale). Cette analyse peut également être réalisée en sens inverse, en comparant la mesure de concentration en composé dissous mesurée à une profondeur donnée, à la valeur théorique de concentration qui serait obtenue si l'eau était effectivement en équilibre avec l'atmosphère (pour le monimolimnion, ces valeurs ont été déterminées précédemment). Toutefois, la conversion en pression partielle présente un intérêt illustratif et permet de mieux percevoir les conséquences qu'une sursaturation peut entraîner lors des phases d'échantillonnage d'eaux prélevées au fond du lac.

Ainsi lorsqu'un composé gazeux dissous dans l'eau d'un lac (par exemple, mais cette remarque est transposable au cas d'aquifères, de réservoirs pétroliers...) se trouve à une profondeur donnée en sursaturation, c'est-à-dire présente une pression partielle équivalente supérieure à la pression partielle régnant dans l'atmosphère, une **perte de gaz** peut se produire lors des phases d'échantillonnage. Cette perte de gaz, faisant suite à la différence de pression subie par l'échantillon lors de sa remontée en surface, peut se manifester pendant toute la phase de remontée de l'échantillon (dans la colonne d'eau d'un lac, ou dans un puits), si des techniques bien spécifiques n'ont pas été adoptées pour minimiser les conséquences de la décompression.

La stabilité de la sursaturation est assurée tant que la somme des pressions partielles de tous les composés gazeux dissous ne dépasse pas la somme de la pression atmosphérique et de la pression hydrostatique (poids de la colonne d'eau supérieure au point d'étude). Lors de la remontée d'un échantillon, la pression hydrostatique chute, et l'équilibre « phase dissoute – phase gazeuse » peut-être déplacé vers la droite : les composés ont tendance à passer sous phase gazeuse et à former des bulles bien distinctes pour ceux qui étaient les plus concentrés ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999).

▪ Dégazage et perte de CO₂ dissous lors des phases d'échantillonnage

Comme ont pu le constater différentes équipes de recherche, des bulles de gaz apparaissent spontanément dans les échantillons d'eau prélevés au-delà de 70, 80 m de profondeur, c'est-à-dire dans le monimolimnion ([76] Michard, Viollier et al., 1994; [3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999). L'apparition de ces bulles témoigne d'un **dégazage** (effet « Perrier ») d'une partie des composés gazeux dissous, et doit être prise en compte lors de la réalisation des analyses au laboratoire, afin que les résultats obtenus puissent être correctement interprétés.

Dans le monimolimnion, les concentrations en **méthane** dissous atteignent des valeurs élevées, jusqu'à environ $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 90 m de profondeur, ce qui correspond à une pression partielle très importante, estimée à 1,7 atm. Le méthane est donc fortement sursaturé au fond du lac Pavin, et a toutes les chances de passer partiellement sous forme gazeuse et donc d'être perdu lors de l'échantillonnage, si ce dernier n'est pas réalisé correctement. Le méthane semble en fait constituer le **principal moteur du dégazage** spontané observé : les bulles de gaz qui peuvent apparaître lors de l'échantillonnage sont constituées en très grande partie de méthane. Le dioxyde de carbone dissous quant à lui, n'est a priori pas en concentrations suffisantes pour être à l'origine de l'apparition de **bulles de gaz**, mais il peut toutefois passer en phase gazeuse sous le jeu du dégazage initié par le méthane.

(ii) Concentrations en hélium et néon

▪ Généralités

Dans le lac Pavin, les concentrations en néon mesurées sont globalement voisines des valeurs de concentrations calculées pour les cas où l'eau est en équilibre avec l'atmosphère, et ce sur toute la hauteur de la colonne d'eau. Il n'en est pas de même en revanche pour l'hélium (tab. 4.6).

Prof. [m]	Temp. [°C] ⁽³⁾	Concentrations publiées et mesurées pour les dates suivantes : ¹⁷ août 1993 – ²⁰ septembre 1994 – ³¹ 2 septembre 1996				
		⁴ He [10 ⁻⁸ cm ³ STP/g] ⁽⁴⁾	³ He/ ⁴ He [10 ⁻⁶]	R/Ra ⁽⁵⁾ [-]	Ne [10 ⁻⁷ cm ³ STP/g] ⁽⁴⁾	Ar [mM]
2	- ⁽¹⁾	² 4,11 ± 0,03	² 1,55 ± 0,01	² 1,12 ± 0,01	² 1,71	² 0,0141
5	14,48	³ 4,08 ± 0,02	³ 1,48 ± 0,01	³ 1,07 ± 0,01	³ 1,69	³ 0,0135
10	-	-	-	-	-	-
15	-	² 5,55 ± 0,04	² 3,20 ± 0,02	² 2,31 ± 0,01	² perdu	² 0,0171
20	4,78	³ 5,18 ± 0,02	³ 2,76 ± 0,01	³ 2,00 ± 0,01	³ 1,89	³ 0,0171
30	3,97	¹ 5,58 ± 0,02	¹ 3,30 ± 0,01	¹ 2,38 ± 0,01	¹ 1,87	² 0,0179
		² 6,62 ± 0,05	² 4,29 ± 0,03	² 3,10 ± 0,02	² 1,91	
		³ 6,21 ± 0,03	³ 2,87 ± 0,01	³ 2,80 ± 0,01	³ 1,87	
40	3,98	² 8,17 ± 0,06	² 5,07 ± 0,02	² 3,66 ± 0,02	² 1,88	² 0,0180
		³ 8,54 ± 0,04	³ 5,35 ± 0,01	³ 3,86 ± 0,01	³ 1,87	³ 0,0166
50	4,00	² 9,19 ± 0,07	² 5,52 ± 0,02	² 3,99 ± 0,02	² 1,88	² 0,0176
		³ 10,50 ± 0,04	³ 6,08 ± 0,01	³ 4,39 ± 0,01	³ 1,85	³ 0,0168
60	4,21	² 11,57 ± 0,08	² 6,22 ± 0,05	² 4,50 ± 0,03	² 1,89	² 0,0188
		³ 33,03 ± 0,13	³ 8,15 ± 0,01	³ 5,89 ± 0,01	³ 1,89	³ 0,0165
65	4,48	² 142,5 ± 1,0	² 8,90 ± 0,05	² 6,43 ± 0,04	² 1,95	² 0,0173
		³ 130,7 ± 0,6	³ 8,91 ± 0,01	³ 6,44 ± 0,01	³ 1,98	³ 0,0169
70	4,74	¹ 123,6 ± 0,5	¹ 8,73 ± 0,03	¹ 6,31 ± 0,02	¹ 1,90	² 0,0178
		² 234,5 ± 1,7	² 8,95 ± 0,03	² 6,47 ± 0,02	² 1,90	
		³ 239,8 ± 1,2	³ 9,00 ± 0,01	³ 6,51 ± 0,01	³ 1,89	
75	4,89	² 267,4 ± 1,9	² 8,94 ± 0,04	² 6,46 ± 0,03	² 1,82	0,0168
80	4,97	² 298,4 ± 2,1	² 8,96 ± 0,04	² 6,48 ± 0,03	² 1,88	² 0,0187
		³ 296,9 ± 1,4	³ 9,04 ± 0,02	³ 6,53 ± 0,02	³ 1,94	³ 0,0163
85	5,01	² 280,5 ± 2,0 ² 297 ± 4 ⁽²⁾	² 8,95 ± 0,04	² 6,47 ± 0,03	² 1,78 ² 1,86 ⁽²⁾	² 0,0186
90	5,04	¹ 294,6 ± 1,1	¹ 9,01 ± 0,04	¹ 6,51 ± 0,03	¹ 1,84	² 0,0185
		² 272,2 ± 1,9	² 8,90 ± 0,04	² 6,43 ± 0,03	² 1,71	
		² 302 ± 4 ⁽²⁾			² 1,86 ⁽²⁾	
		² 271,0 ± 1,9 ² 320 ± 4 ⁽²⁾	² 9,01 ± 0,04	² 6,51 ± 0,03	² 1,71 ² 1,86 ⁽²⁾	

Nota bene : La première bande grise entre 10 et 20 m de profondeur marque la position de la thermocline, alors que la seconde entre 60 et 70 m de profondeur positionne la chemocline.

Notes :

⁽¹⁾ : le tiret indique une absence de valeur pour la profondeur donnée et la référence indiquée.

⁽²⁾ : les valeurs portant cette note prennent en compte une correction du dégazage observé lors des phases d'échantillonnage, et corrigent ainsi les valeurs brutes auxquelles elles sont associées par les jeux de couleur et de mise en forme (italique, gras...). Cette correction part du principe que le néon est à l'équilibre avec l'atmosphère dans toute la colonne d'eau du lac. Ainsi, tout écart entre la concentration théorique d'équilibre et celle mesurée, permet de quantifier la perte de néon par dégazage et donc d'en déduire la perte pour l'hélium. Pour plus de détails, merci de vous reporter à la publication citée dans la légende de ce tableau.

⁽³⁾ : valeurs de température déterminées le 12 septembre 1996.

⁽⁴⁾ : STP signifie que le volume gazeux présenté est déterminé dans les conditions standard de pression et température, à savoir : $p_{\text{totale}} = p_{\text{partielle}}(\text{gaz étudié}) = 1 \text{ atm}$ et $T = 273,15 \text{ K}$ (soit 0°C). Aux conditions standard de pression et de température, une mole occupe un volume de 22,4 L soit $2,24 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ (ou cc).

⁽⁵⁾ : R/Ra correspond au rapport $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{mesuré}}$ sur $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{atmosphérique}}$, ce dernier (constant) valant $1,384 \cdot 10^{-6}$ ([26] Clarke, Jenkins et al., 1976).

Tableau 4.6 : Température et concentrations en He, Ne et Ar dissous dans la colonne d'eau du lac Pavin ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999)

L'hélium est certes en équilibre avec l'atmosphère au niveau de l'épilimnion, mais présente des concentrations **3 fois** supérieures dans l'hypolimnion, et **70 fois** supérieures dans le monimolimnion, par rapport aux concentrations calculées dans le cas d'un équilibre avec l'atmosphère ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999; [4] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 2002).

Tout comme le CO₂, l'hélium se trouve donc être en sursaturation dans les eaux du fond du lac. Une partie de l'hélium peut donc éventuellement être perdue lors des phases d'échantillonnage. Comme pour le dioxyde de carbone, la quantité de gaz potentiellement perdue est directement liée à la qualité de l'échantillonnage réalisé. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point par la suite.

▪ Origine de l'excès en hélium au fond du lac

L'excès relevé au fond du lac Pavin témoigne d'une accumulation d'hélium dans le monimolimnion. Cet hélium accumulé pourrait être ([12] Battani, 1999) :

- d'origine **atmosphérique** : hélium atmosphérique s'étant dissous dans l'eau du lac (équilibre gaz - eau) ;
- d'origine **tritogénique** : hélium radiogénique issu de la décroissance β^- du tritium³² présent dans l'eau du lac (cette origine ne concerne que l'hélium ³He) ;
- d'origine **crustale** : hélium radiogénique hérité des désintégrations radioactives α de l'uranium ou du thorium. Cet hélium est produit au niveau de la matrice rocheuse mais peut être libéré dans l'eau du lac ;
- d'origine **mantellique** : hélium primitif ou primordial, produit lors de la nucléosynthèse et accumulé dans la Terre lors de son accréation. Cet hélium peut migrer du manteau terrestre vers la surface dans des contextes géologiques particuliers.

Alors que les trois premières origines correspondent à des manifestations ubiquistes, une arrivée d'hélium mantellique ne peut apparaître que dans des contextes bien spécifiques, où une remontée de magma profond (activité volcanique, manteau proche de la surface...) peut permettre la migration de l'hélium vers les systèmes superficiels.

La comparaison du rapport des isotopes 3 sur 4 de l'hélium (noté communément R), mesuré au fond du lac, avec le même rapport atmosphérique, connu et constant (noté Ra, et valant $1,384 \cdot 10^{-6}$ ([26] Clarke, Jenkins et al., 1976)), permet de déterminer l'origine de l'hélium accumulé.

Pour déterminer cette origine, certains auteurs ont donc mesuré le rapport $^3\text{He}/^4\text{He}|_{\text{mesuré}}$ au fond du lac. Les valeurs obtenues, jusqu'à 6,5 fois le rapport atmosphérique Ra, témoignent d'une part **mantellique** dans l'origine de l'excès d'hélium observé ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999; [4] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 2002).

(iii) Concentrations en argon

Les concentrations en argon dans le lac Pavin sont voisines des concentrations en équilibre avec l'atmosphère. Les écarts éventuellement observés entre la valeur obtenue au laboratoire et la valeur théorique (notamment pour les données de 1994, où les concentrations relevées pour

³² Le **tritium** (³H, notation T) est l'isotope radioactif de l'hydrogène et décroît en hélium ³He avec une demi-vie de 12,4 ans. La grande majorité du tritium présent dans l'environnement a été produite lors de la série importante de tests nucléaires réalisés à l'air libre entre les années 1960 et 1970. Le tritium atmosphérique peut entrer dans le cycle de l'eau sous forme d'eau tritiée (HTO) en se combinant avec un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène. Le système tritium-³He est utilisé en hydrogéologie pour dater les eaux souterraines isolées de l'atmosphère (dans lesquelles l'hélium ³He_{tritio} produit peut s'accumuler).

l'argon peuvent être jusqu'à 9 % supérieures aux concentrations théoriques à l'équilibre avec l'atmosphère) peuvent s'expliquer selon les auteurs de ces analyses, par l'accumulation des erreurs liées au protocole expérimental ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999).

4.2.2 c Remarques sur l'origine du CO₂ dissous présent au fond du lac

(i) Un CO₂ dissous d'origine mantellique ou biogénique ?

En Auvergne, les émanations naturelles de dioxyde de carbone sont fréquentes et peuvent être associées ou non à des sources minérales. De l'eau chargée en dioxyde de carbone à l'état gazeux ou dissous peut arriver en surface au niveau d'une source d'eau, ou même s'accumuler en phase gazeuse au sein de cavités naturelles pour former des nappes de gaz fortement enrichies en CO₂ ([24] Camus, Michard et al., 1993; [10] Assayag, Jézéquel et al., 2007, accepted).

Ces **émanations naturelles** de dioxyde de carbone sont liées au contexte géologique local de l'Auvergne (volcanisme *assoupi*), où la **faible épaisseur** de la croûte continentale et son fort taux de **fractures**, permettent la remontée en surface de dioxyde de carbone d'origine **endogène** (mantellique), mais aussi d'autres gaz (tels que l'hélium, par exemple) ([24] Camus, Michard et al., 1993).

En comparant le cas du lac Pavin à ceux d'autres lacs volcaniques, il peut apparaître que le CO₂ retenu dans le monimolimnion est d'origine mantellique, comme semble aussi l'accorder l'origine de l'hélium accumulé dans les eaux profondes du lac. Toutefois, alors que certains auteurs vont dans le sens d'une contribution majeure de gaz endogènes dans les quantités de CO₂ dissoutes dans le monimolimnion (jusqu'à 78 % du CO₂ total dissous) ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999), d'autres auteurs sont plutôt favorables à une origine **biogénique**, le dioxyde de carbone pouvant être également produit par la dégradation au fond du lac (par fermentation méthanique principalement) de la matière organique produite en surface et ayant sédimenté dans les eaux profondes ([24] Camus, Michard et al., 1993).

(ii) Les régions volcaniques : des lieux propices à la formation de lacs méromictiques et à taux de risque d'éruption gazeuse associée potentiellement élevé

Des études de risques d'**éruptions gazeuses carboniques** à l'exemple de celles qui ont pu se produire dans le passé aux lacs **Monoun** en 1984, ou **Nyos** en 1986 (tous deux au Cameroun), où des quantités importantes de dioxyde de carbone sous forme gazeuse ont été rejetées brutalement dans l'atmosphère, ont été menées en Auvergne ([66] Kling, Clark et al., 1987; [24] Camus, Michard et al., 1993; [4] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 2002).

Les zones géologiques volcaniques sont en effet propices à la formation de **lacs méromictiques** (par opposition à holomictique), c'est-à-dire stratifiés à l'exemple du lac Pavin. Les lacs méromictiques se caractérisent généralement par leur étroitesse et leur profondeur. Les lacs de cratère volcanique en sont de bons candidats.

Ce type de lacs a donc la possibilité de **retenir le CO₂** migrant vers la surface (sous des flux normalement sans danger) au sein de leurs strates inférieures non brassées. En cas de perturbation du système, tel que lors d'un tremblement de terre, d'une éruption volcanique, ou encore de l'atteinte du maximum de dissolution dans les strates inférieures, les gaz stockés peuvent brutalement s'échapper et former en surface une **nappe mortelle** proche du sol et riche en gaz carbonique (1700 morts ont été dénombrés lors de la catastrophe du lac Nyos).

(iii) Evaluation du risque d'éruption gazeuse pour le lac Pavin

Le lac Pavin a fait l'objet d'études dans le cadre d'enquêtes de sécurité publique, le monimolimnion présentant des concentrations élevées en certains gaz et donc éventuellement un risque d'éruption gazeuse qu'il s'est avéré nécessaire d'évaluer. Selon les différents résultats publiés, les risques associés à ce type de scénario sont très faibles, la quantité totale de CO₂ dissous au fond du lac étant réduite ([24] Camus, Michard et al., 1993).

4.2.3 Intérêt de l'étude du lac Pavin

Du fait de l'accumulation de dioxyde de carbone dans le monimolimnion, le lac Pavin peut-être considéré comme un **site de stockage naturel** de dioxyde de carbone. Le temps de résidence du CO₂ au fond du lac est certes bien plus petit que ce qu'il pourrait (et devrait) être dans un contexte de réservoirs géologiques, mais la comparaison entre le lac Pavin et les sites de séquestration géologique, tels qu'ils sont envisagés, est riche en enseignements et permet à petite échelle de cerner une partie des problématiques associées à la séquestration du CO₂.

4.2.3 a Analogie morphologique

La comparaison entre le lac Pavin et les sites de séquestration de CO₂, tels qu'ils peuvent être envisagés, peut être notamment menée sur le plan des similitudes morphologiques. Le lac Pavin est certes un système de surface, comparé aux sites de séquestration prévus à plus de 800 mètres de profondeur, mais la stratification des eaux du lac peut être comparée au modèle géologique qui doit être considéré pour les sites de séquestration.

Il est en effet possible de dessiner très rapidement la structure géologique grossière d'un site de séquestration de CO₂. Théoriquement, un tel site serait divisé en trois parties (de la plus profonde à la plus proche de la surface) :

1. Un **réservoir géologique** : aquifère (nappe d'eau profonde pouvant être salée) ou réservoir pétrolier/gazier, dans lequel le dioxyde de carbone peut-être injecté à l'aide d'un système de puits ;
2. Une **couverture** : de nature argileuse, carbonatée, évaporitique... cette couche assure, par sa faible perméabilité, l'étanchéité du réservoir géologique ;
3. Un **système de contrôle supérieur** : système de réservoirs géologiques captifs ou libres (nappes d'eau de surface) permettant de contrôler l'intégrité du site de stockage en surveillant les éventuelles fuites pouvant apparaître au travers la couverture. Un tel système de contrôle peut également exister en dessous du réservoir géologique.

Le lac Pavin peut être comparé à ce modèle de site de séquestration : le mixolimnion représenterait ainsi une **nappe d'eau libre de surface**, initialement en équilibre avec l'atmosphère pour ce qui concerne les concentrations en espèces dissoutes, mais perturbée par le monimolimnion, qui constituerait une **nappe captive** (aquifère souterrain profond), dans laquelle du CO₂ est injecté naturellement. L'intérêt de cette analogie tient sans doute dans sa simplicité, où dans le cas de l'étude d'un lac, les interactions avec la matrice solide poreuse n'existent pas.

L'analogie est d'autant plus intéressante, que même si le monimolimnion est une couche non brassée et anoxique de façon permanente, les échanges entre la couche inférieure et la couche supérieure du lac Pavin ne sont pas nuls. L'étude du budget hydrique du lac (volumes de sortie connus - volumes d'entrée connus) associée à la courbe de distribution des valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ dans le lac Pavin, valeurs très différentes entre les deux couches du lac, souligneraient l'existence de sources sous-lacustres alimentant le monimolimnion, ainsi que l'existence d'**échanges** entre les deux principales couches d'eau ([24] Camus, Michard et al., 1993; [76] Michard, Viollier et al., 1994; [110] Viollier, Michard et al., 1997; [3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999). Ces échanges pouvant être de nature advective (flux d'eau entre les deux couches) ou diffusive (diffusion des composés au travers l'interface selon leur gradient de concentration). Même si elle n'est finalement pas géologique, la notion de couverture entre un réservoir et un système de contrôle se retrouve dans le lac Pavin.

L'analogie morphologique entre le lac Pavin et les sites de séquestration est particulièrement intéressante, car elle permet à partir d'un système « simple » de surface (et donc plutôt accessible), d'énoncer des remarques et recommandations (qui peuvent éventuellement être des lieux communs, mais qu'il est bon de rappeler), mais aussi de réfléchir à des techniques

développées sur le lac qui pourraient être transposables à l'étude de sites de séquestration. Bien entendu, étudier le lac Pavin ne suffit pas : il est notamment nécessaire de valider les techniques éventuellement développées lors de l'étude du lac, sur des sites de séquestration ou de véritables analogues géologiques.

4.2.3 b Une étude préliminaire à fort potentiel

Dans le cadre du projet ANR Metanox, notre travail sur le lac Pavin s'est articulé autour de **cinq missions de terrain**, entre mai 2006 et juin 2007. Au cours de ces missions, nous avons pu profiter de l'expérience de l'équipe de Géochimie de Eaux de l'IPGP, pour échantillonner efficacement la colonne d'eau du lac en différents points.

Alors que dans le cadre du projet Metanox, l'étude des gaz rares avait pour objectif leur utilisation en tant que traceurs conservatifs par excellence ; dans le cadre de ce doctorat, l'étude du lac Pavin visait à acquérir un savoir et un savoir-faire en matière d'étude des gaz rares dissous dans de l'eau, en attendant d'accéder à un site de séquestration de dioxyde de carbone et de mettre en application les connaissances acquises grâce à l'expérience du lac Pavin.

N'ayant en début de thèse pas de possibilité concrète d'établir un échange scientifique avec un site pilote pour la séquestration géologique du CO₂, ou bien avec un analogue naturel, nous avons profité de notre travail sur le lac Pavin pour guider nos recherches bibliographiques sur les techniques d'échantillonnage et d'analyse des gaz rares dissous, et pour sélectionner puis tester sur site ces techniques, en acquérant de bons réflexes que nous pourrions mettre en pratique pour l'étude d'un site de séquestration.

Au cours des différentes missions, le travail sur le lac Pavin nous a permis d'**améliorer** nos technique et protocole d'étude, et de **prendre confiance** dans les solutions que nous avons adoptées, tout en notant bien leurs avantages et limites.

Comme vous pourrez le lire dans la suite de ce manuscrit, le lac Pavin a véritablement constitué une étape capitale dans notre démarche.

4.3 Techniques de prélèvement et d'échantillonnage

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la présentation des techniques d'échantillonnage des eaux pour l'étude des gaz rares, que nous avons mises en place à l'IPGP dans le cadre de notre travail sur le lac Pavin.

Après un rappel de la nécessité d'adopter une méthodologie d'échantillonnage adaptée, fondée sur les remarques et les observations formulées précédemment, nous présenterons une synthèse des méthodes d'échantillonnage que nous avons pu relever dans la littérature, pour finalement décrire la méthode que nous avons retenue et mise en place.

4.3.1 Nécessité d'une technique adaptée

Comme nous avons déjà eu l'occasion d'en parler dans la partie précédente dédiée à la présentation générale du lac Pavin, les eaux profondes du lac (entre 60 et 90 m de profondeur environ) sont **sursaturées** en de nombreux composés gazeux dissous. Alors que la remontée à la surface d'échantillons d'eau prélevés avant 60 m de profondeur ne pose pas de problème particulier, la mise aux conditions de surface (c'est-à-dire la perte de pression hydrostatique lors de la remontée) d'échantillons prélevés au-dessous des 60 m de profondeur, peut être à l'origine d'un **dégazage**, entraînant un changement de phase partiel pour certains composés dissous.

La phase gazeuse ainsi produite peut facilement s'échapper d'un dispositif d'échantillonnage mal étudié et entraîner, lors des phases d'analyse et d'interprétation, des sous-estimations dans les concentrations en composés dissous. Cet enseignement inspiré par l'étude du cas du lac Pavin est tout à fait transposable au cas de sites de séquestration de CO₂. C'est un point capital, qui est la base de notre démarche scientifique.

Pour éviter la perte de composés lors des phases d'échantillonnage, et ce quelque soit le site d'étude, il est donc fondamental d'avoir recours à une technique adaptée au cas d'eaux sursaturées. Deux grands types de techniques peuvent être utilisées :

1. la première technique consiste à **piéger** la phase gazeuse naissante lors de la perte de pression dans un dispositif adapté, afin d'éviter les pertes et les fractionnements susceptibles d'apparaître en cas de fuite. L'échantillon final se présentera donc sous la forme de deux phases, l'une liquide (aqueuse) et l'autre gazeuse ;
2. la seconde technique consiste à tenter de **maintenir** dans un dispositif adapté l'échantillon prélevé **sous pression**, c'est-à-dire aux conditions de pression de la profondeur à laquelle l'eau a été échantillonnée. Cette technique est envisageable en considérant par exemple un échantillonneur scellé hermétiquement en profondeur.

Dans la littérature à laquelle nous avons eu accès, et pour les cas d'étude auxquels nous nous intéressons, la seconde technique est de loin la plus retenue pour l'étude des gaz rares dissous ([25] Castro, 1995; [90] Poole, McNeill et al., 1997; [48] Hofer and Imboden, 1998; [3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999; [18] Beyerle, Aeschbach-Hertig et al., 2000; [68] Kulongoski and Hilton, 2002; [20] Brennwald, Hofer et al., 2003; [94] Sano and Takahata, 2005).

Cette technique présente en effet l'avantage d'empêcher (ou minimiser) l'apparition d'une phase gazeuse, hautement fuyante et favorable à l'apparition de fractionnements.

4.3.2 Synthèse bibliographique des techniques envisageables

La synthèse bibliographique des techniques d'échantillonnage des eaux pour l'analyse des composés gazeux dissous est importante car elle permet d'une part bien évidemment d'avoir une vue d'ensemble des techniques existantes, mais aussi et surtout de dresser la liste des critères principaux pour réaliser un bon échantillonnage.

Les différentes techniques décrites dans la littérature concernent soit des réservoirs d'eau de surface (lacs ou océans), soit des nappes aquifères. Nous présenterons dans cette partie les principales techniques adoptées dans les deux cas d'étude.

4.3.2 a Techniques de prélèvement des eaux en lacs ou océans

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes techniques de prélèvement des eaux en lac ou océans.

Dans la suite de ce mémoire, nous tâcherons de distinguer les termes de *prélèvement* et d'*échantillonnage*. Nous réserverons en effet le terme de **prélèvement** à la description de l'action de récupération d'eau depuis un réservoir (quel qu'il soit), et le terme d'**échantillonnage**, à l'étape de récupération de tout ou d'une partie de l'eau prélevée dans un contenant à destination du laboratoire. Nous serons ainsi amenés à distinguer des techniques de prélèvement et des techniques d'échantillonnage. Nous verrons que dans certains cas, prélèvement et échantillonnage peuvent être confondus.

(i) Utilisation de bouteilles fermantes de type Niskin

Dans les lacs ou océans, l'eau peut être prélevée à l'aide de bouteilles fermantes de type **Niskin** (fig. 4.3).



Une bouteille **Niskin** (ancienne appellation : « bouteille Nasen ») se présente sous la forme d'un tube cylindrique, fixé le long d'un câble et ouvert à ses deux extrémités dans un premier temps, pour laisser passer l'eau lors de la descente dans la colonne d'eau.

A la profondeur désirée, la bouteille peut être fermée à distance à l'aide d'un poids (le *messenger*) largué depuis la surface. En venant heurter la bouteille (au niveau de son *enclume*), le messenger déclenche sa fermeture et donc le prélèvement.

Photographie : document Internet

Figure 4.3 : Bouteille fermante de type Niskin pour le prélèvement d'eau en lac ou océan

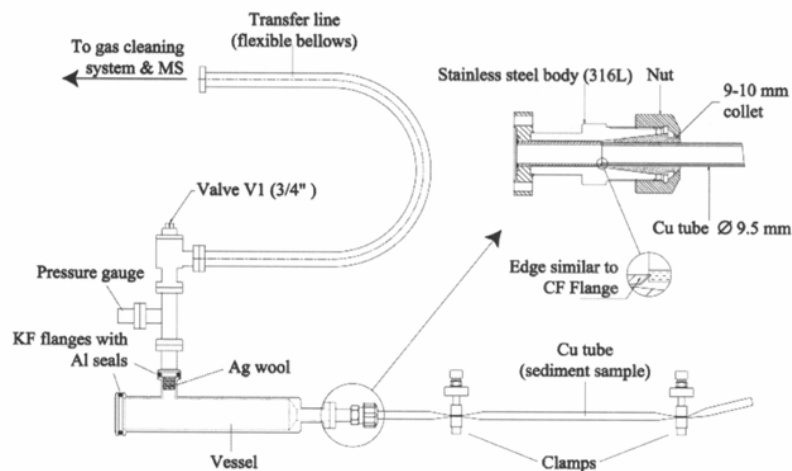
L'étanchéité des fermetures d'une bouteille Niskin doit être assurée pour que l'eau profonde collectée ne soit pas contaminée par de l'eau moins profonde, lors de la remontée de la bouteille vers la surface.

Pour le transport jusqu'au laboratoire, l'eau prélevée doit ensuite être transférée en surface dans un contenant scellé (échantillonneur), et ce le plus rapidement possible afin de limiter les échanges entre l'échantillon et l'atmosphère ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999). Ainsi, si les composés dissous étudiés sont en sursaturation dans l'eau, la méthode de prélèvement par bouteille Niskin n'est donc pas forcément la mieux adaptée pour limiter les éventuelles pertes en gaz faisant suite à un dégazage.

Pour la phase d'échantillonnage et pour minimiser les risques de pertes, il est nécessaire de conserver continuellement l'eau sous pression. L'eau doit être placée dans un échantillonneur scellé, tel qu'un **tube en cuivre** (identique au modèle qui a déjà été présenté pour l'échantillonnage des gaz, dans la partie précédente de ce mémoire).

L'utilisation d'un tube en cuivre permet de conserver l'échantillon sous pression, de limiter les phénomènes d'échanges avec l'atmosphère lors des phases de transport et surtout de stockage, mais aussi de récupérer assez facilement l'échantillon conservé. Le tube est en effet scellé

uniquement par pincement mécanique et le cuivre est suffisamment malléable pour autoriser une réouverture du tube par desserrement de la zone pincée, sans qu'il ne soit nécessaire de couper ou de mener tout autre opération sur le tube qui risquerait d'entraîner des pertes d'échantillon. Muni des raccords nécessaires, un tube en cuivre peut de plus être relié directement et facilement à une ligne d'étude, pour analyse ([18] Beyerle, Aeschbach-Hertig et al., 2000) (fig. 4.4).



Nota bene : La connexion du tube en cuivre sur le système de détente et d'extraction est encerclée. L'appellation « clamp » désigne une mâchoire métallique.

Figure 4.4 : Exemple de tube en cuivre connecté à un volume d'extraction ([20] Brennwald, Hofer et al., 2003)

(ii) Utilisation d'un préleveur à seringue

En remplacement de l'utilisation d'une bouteille Niskin, des prélèvements à la **seringue** peuvent être réalisés.

Pour pouvoir prélever la colonne d'eau du lac Pavin, l'équipe de Géochimie des Eaux (LGE) de l'IPGP a développé et testé il y a plusieurs années, un premier prototype permettant de déclencher, à une profondeur donnée, le piston d'une seringue d'environ 60 millilitres. Ce dispositif, utilisé lors de nombreuses campagnes d'échantillonnage a désormais plus que fait ses preuves, et permet de collecter plusieurs échantillons à partir d'un même volume d'eau prélevé. Les principaux atouts d'un tel dispositif, comparé à l'utilisation d'une bouteille Niskin, sont (1) de limiter énormément les phénomènes d'intégration et (2) d'améliorer la précision des prélèvements.

Une bouteille Niskin prélève un volume d'eau d'une hauteur égale à celle de son volume interne (valant plusieurs dizaines de centimètres sur les modèles classiques) et **intègre** donc toutes les informations (gradients...) sur cette même hauteur, ou plus précisément sur cet *intervalle de profondeur*. L'utilisation d'un préleveur à seringue permet de réduire cet intervalle, le volume d'eau collecté étant aspiré dans la seringue depuis sa base lorsque le piston est déclenché. Ce type de préleveur semble donc bien plus pertinent à utiliser dans un lac, où la hauteur de la colonne d'eau est plutôt réduite par rapport à celles des océans !

Bien que la base de la seringue soit toujours ouverte, les essais réalisés par le LGE montrent que ce type de dispositif permet d'éviter l'apparition de bulles, témoins d'un dégazage. Les seringues utilisées étant destinées à l'origine aux prélèvements de gaz, tout risque de fuite au travers du piston et de la zone de coulisement peut être exclu.

Comme dans le cas de l'utilisation de bouteilles Niskin, le volume d'eau prélevé à l'aide d'un préleveur à seringue et destiné à l'analyse des gaz rares dissous, doit ensuite être transféré très soigneusement dans un contenant maintenant l'échantillon sous pression pendant les phases de transport et de stockage avant analyse. L'utilisation d'un tube en cuivre scellé mécaniquement semble être de nouveau un très bon compromis.

Dans le cadre du projet ANR Metanox, le LGE a développé, sur l'exemple du prototype déjà existant, un nouveau préleveur de plus grand volume. Au cours des différentes missions où il a pu être utilisé, ce nouveau préleveur a permis de récolter des volumes d'eau d'un litre en plusieurs points de la colonne d'eau du lac, pour une précision en profondeur de l'ordre de la dizaine de centimètres.

(iii) Utilisation de systèmes ne nécessitant pas un transfert en surface

Afin d'améliorer les deux techniques précédentes, des méthodes de prélèvement utilisant directement des tubes en cuivre fermés en profondeur ont été développées ([111] Weiss, 1968; [60] Jean-Baptiste, Messias et al., 1994). Ces méthodes ont le très grand avantage de s'affranchir d'un transfert en surface de l'eau prélevée vers un échantillonneur, ce qui limite ainsi les risques de perte en gaz dissous ([114] Winckler, Kipfer et al., 2000).

Le principe de ces méthodes est de descendre non plus un préleveur intermédiaire, mais directement un tube en cuivre à la profondeur désirée, et de fermer temporairement ce tube au fond à l'aide de deux bouchons. Une fois en surface, le tube en cuivre est scellé par pincement et les bouchons ayant servi à isoler l'eau prélevée lors de la remontée peuvent être retirés et mis en place sur un autre tube pour une nouvelle procédure de prélèvement (et d'échantillonnage).

(iv) Quelques conseils utiles et pratiques de Ray F. Weiss

Tout au début de son article datant de 1968, Ray F. Weiss ([111] Weiss, 1968) précise les six principales caractéristiques auxquelles doivent impérativement répondre les techniques de prélèvement développées pour la récupération d'eau contenant des gaz dissous dans des lacs ou océans. Une grande majorité de ces remarques sont directement transposables au domaine de l'étude des eaux provenant de réservoirs géologiques.

Selon Ray F. Weiss, pour être efficace, une méthode d'échantillonnage doit permettre :

- d'isoler le prélèvement de son environnement liquide (lac, océan...) ou gazeux (atmosphère...) ;
- d'éviter les fractionnements (apparition d'un dégazage) pouvant être à l'origine de pertes ;
- de conserver dans de bonnes conditions l'échantillon jusqu'au laboratoire, au cas où les analyses ne puissent pas être directement réalisées sur le site d'échantillonnage ;
- d'obtenir des résultats corrélables à ceux obtenus sur des échantillons obtenus par d'autres méthodes (principe de validation par comparaison) ;

mais doit aussi d'un point de vue pratique,

- être robuste, durable, et peu chère ;
- et nécessiter la mise à l'eau de peu de matériel (encombrement réduit aussi bien à l'eau que sur le bateau).

4.3.2 b Techniques de prélèvement des eaux en nappes aquifères

Les pressions partielles des gaz dissous dans les eaux des nappes aquifères profondes sont le plus souvent supérieures à leurs pressions partielles atmosphériques : lors des phases de prélèvement et d'échantillonnage, un dégazage peut se produire. Comme dans le cas des lacs ou océans, il est donc essentiel de conserver les eaux souterraines prélevées **sous pression** ([18] Beyerle, Aeschbach-Hertig et al., 2000). Ce maintien sous pression dans un puits (non artésien³³)

³³ Un **puits artésien** se caractérise par un jaillissement spontané d'eau en surface. Dans un tel puits, la hauteur de la remontée d'eau (générée sous le jeu de la pression dans la nappe forée) est supérieure à la hauteur (ou profondeur) du puits.

peut être au besoin assuré par des pompes submersibles, en rejetant tout système à pompe aspirante pouvant favoriser l'entrée d'air dans le circuit de prélèvement.

Le prélèvement d'eaux profondes étant réalisé grâce à des dispositifs de surface dédiés le plus souvent à d'autres usages (captages AEP³⁴ ou d'irrigation, par exemple), il est très important de veiller à ce que tous les équipements utilisés soient compatibles avec l'étude menée. Avant le point de prélèvement, l'eau échantillonnée ne doit pas avoir été en contact avec une autre phase liquide ou gazeuse, au risque d'être contaminée ou dégazée.

Avant de débiter un prélèvement, il est également nécessaire de bien s'assurer que l'eau pompée soit bien **représentative** de l'eau de la formation géologique. Pour cela, le puits doit être pompé l'équivalent d'au moins quatre à cinq fois son volume et la température, la conductivité électrique, ainsi que le pH doivent être continuellement mesurés : les valeurs de ces paramètres vont dans un premier temps évoluer avant de se stabiliser, preuve que l'eau recueillie est bien alors représentative de l'eau de la formation étudiée ([103] Stute, Clark et al., 1995; [17] Beyerle, 2000; [5] Aeschbach-Hertig, Stute et al., 2002). Si cette vérification n'est pas faite, l'eau échantillonnée peut éventuellement être non pas de l'eau caractérisant la formation profonde, mais une eau dégazée aux propriétés chimiques différentes, car ayant séjourné dans un puits au repos et ayant été au contact avec l'atmosphère.

Dans ce contexte, les échantillonnages peuvent être réalisés à l'aide de tubes en cuivre, connectés à une tête de puits par l'intermédiaire de tubes en plastique, flexibles et transparents (pour pouvoir surveiller l'apparition d'éventuelles bulles). Tout comme le puits étudié, le système de tubes en plastique doit être purgé.

En sortie, les tubes en cuivre peuvent être équipés d'une vanne de contrôle, permettant de réguler la pression interne du système et de contrôler le dégazage pouvant apparaître suite à la perte de pression dans le puits et le système de prélèvement, lors de la remontée de l'eau en surface. L'échantillonnage est réalisé par pincement mécanique du tube en cuivre, en fermant d'abord la sortie du tube, puis l'entrée ([103] Stute, Clark et al., 1995).

4.3.3 Méthode d'échantillonnage retenue

Notre travail sur le lac Pavin s'est articulé autour de cinq missions de terrain. Au cours de ces missions, les échantillons ont été collectés dans des tubes en cuivre à l'aide de deux méthodes de prélèvement différentes.

4.3.3 a Dispositif de prélèvement des eaux

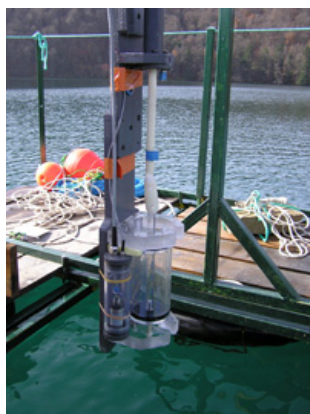
Lors des trois premières missions (mai, juillet et novembre 2006), les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une bouteille fermante de type Niskin d'une capacité de 5 litres (fig. 4.5a). Lors des deux dernières missions, les eaux ont été collectées à l'aide du nouveau préleveur seringue de l'équipe de Géochimie des Eaux de l'IPGP, d'une capacité de 1 litre (fig. 4.5b). Dans les deux cas, nous avons recueilli une fraction du volume prélevé dans des tubes en cuivre (fig. 4.5c) pour pouvoir analyser les gaz rares dissous.

L'utilisation du nouveau préleveur à seringue avait pour objectif d'améliorer la résolution spatiale, tout en permettant, par rapport à l'ancien modèle de l'équipe, de prélever un volume d'eau plus important pouvant être réparti en plusieurs échantillons selon les besoins propres à chaque équipe de recherche impliquée dans le projet Metanox. Grâce à ce dispositif, les différentes équipes ont ainsi été en mesure de se répartir le même prélèvement d'eau, ce qui donne au final plus de lisibilité aux résultats.

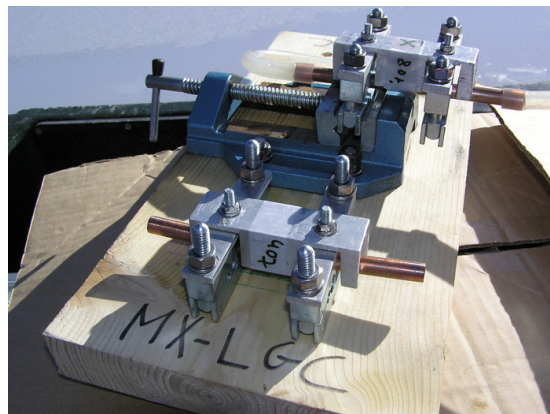
³⁴ Alimentation en Eau Potable



(a) Bouteille Niskin



(b) Prélèvement à seringue



(c) Tubes en cuivre scellés mécaniquement

Remarques : Les prélèvements sont réalisés à partir d'une plate-forme flottante placée au centre du lac. Les échantillons d'eau sont collectés dans des tubes en cuivre placés sur un étau portatif pour faciliter le serrage à la clef à main. Le prélèvement est effectué à l'aide d'un système de tubes flexibles, connecté à la sortie du préleveur utilisé.

Photographies : (a) Fabien Guillon – (b) et (c) Didier Jézéquel

Figure 4.5 : Photographies des méthodes de prélèvement et d'échantillonnage adoptées sur le lac Pavin

Les volumes d'eau prélevés selon les deux méthodes peuvent ensuite être répartis en différents échantillons pour toutes les équipes impliquées. La nature de l'échantillonneur varie d'une équipe à l'autre, en fonction de la nature du travail analytique à mener au laboratoire. L'utilisation de tubes en cuivre n'est pas forcément adaptée à toutes les circonstances pour des raisons pratiques ou de stabilité chimique (le CO_2 peut par exemple réagir avec le cuivre ([111] Weiss, 1968)).

En ce qui nous concerne, en confrontant les données disponibles dans la littérature sur les concentrations en éléments dissous dans les eaux du lac Pavin, aux informations sur les performances des outils analytiques à notre disposition, nous sommes parvenus à déterminer le volume optimal d'eau du lac à prélever. Ce volume est un bon compromis entre la quantité d'eau minimale nécessaire à l'analyse et la quantité la mieux adaptée à un prélèvement optimisé (critères d'encombrement, de résistance...).

Au regard de cette confrontation, un seul millilitre d'eau du lac Pavin, même prélevé en surface, devrait nous permettre de réaliser nos analyses. Toutefois, pour faciliter l'échantillonnage et éviter de devoir faire appel à des technologies trop complexes ou fragiles, nous avons choisi d'échantillonner des volumes de l'ordre de **2 à 3 mL** d'eau³⁵.

4.3.3 b Remarques importantes sur l'utilisation des tubes en cuivre

(i) Aspects généraux : rappels

L'échantillonnage d'eaux à l'aide de tubes en cuivre est une technique qui a déjà été utilisée par de nombreuses équipes de recherche. Si les techniques adoptées par ces équipes sont comparées, il est possible de s'apercevoir que le rôle du tube en cuivre peut différer d'une équipe à l'autre, ou bien d'une étude à l'autre pour une même équipe.

En effet, certaines équipes n'utilisent le tube en cuivre que comme échantillonneur (c'est-à-dire : volume de transport, de stockage, prêt à être raccordé à une ligne d'étude), en transférant le

³⁵ Les tubes en cuivre utilisés sur le lac Pavin présentent un diamètre externe de 10 mm pour une *longueur brute* d'environ 150 mm. La zone réelle contenant l'échantillon ne dépasse pas au final les 50 mm de longueur, car une marge de sécurité de 50 mm est laissée à chaque extrémité du tube pour qu'il puisse toujours être facilement connectable à la ligne d'étude, de retour au laboratoire. En effet, sous le jeu du pincement, le tube se déforme à proximité des mâchoires et perd de ce fait localement sa forme cylindrique.

plus rapidement possible les eaux échantillonnées à l'aide d'un préleveur (bouteille Niskin par exemple) dans un tube en cuivre ([65] Kipfer, Aeschbach-Hertig et al., 1994; [89] Pinti and Marty, 1995; [48] Hofer and Imboden, 1998; [3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999).

En revanche, d'autres équipes ([111] Weiss, 1968; [114] Winckler, Kipfer et al., 2000) utilisent le tube en cuivre directement comme préleveur, mettant en avant qu'il est ainsi possible d'éviter un transfert en surface, éventuellement favorable à un dégazage partiel des composés dissous ([18] Beyerle, Aeschbach-Hertig et al., 2000).

En fait, que les gaz présents dans l'eau échantillonnée dégazent ne constitue pas en soit (en tout cas dans le cadre de notre étude) un problème, car ce sont des gaz sous forme gazeuse que nous devons analyser sur notre ligne d'étude et il faudra donc parvenir à les extraire de l'eau dans laquelle ils sont dissous. Ce qu'il ne faut surtout pas, c'est perdre une partie du gaz, car les différents gaz dissous ne possèdent pas les mêmes solubilités et que donc un fractionnement apparaît inévitablement lors d'un dégazage partiel. Un tel fractionnement a pour conséquence de fausser les résultats d'analyse. Quelle que soit la méthode adoptée, il faut donc veiller à ce qu'elle n'autorise pas de fuite(s) de gaz. Le moyen le plus efficace est de chercher à conserver l'échantillon sous pression.

(ii) Quelques remarques importantes

▪ Choix de la nuance de cuivre

Le choix du cuivre pour la nature de nos échantillonneurs repose sur les propriétés spécifiques de ce métal, souple mais assez résistant, et pouvant être écrasé puis (ré)ouvert sans un risque trop important de rupture. La malléabilité de certains alliages cuivrés peut être renforcée en recuisant le métal, c'est-à-dire en le chauffant à des températures comprises entre 600°C et 800°C. Le risque de la recuite est de souiller et d'oxyder l'intérieur du tube si cette opération n'est pas réalisée dans des conditions optimales de propreté et sous des atmosphères contrôlées, ce qu'il nous est difficile de respecter dans nos laboratoires, étant donnés les moyens directement à notre disposition.

Différentes nuances, c'est-à-dire compositions, de cuivre non allié existent. Au total, trois nuances principales déclinables peuvent être distinguées en France : Cu-a, Cu-b, Cu-c. Le tableau comparatif suivant a été dressé à l'aide des informations disponibles au Centre d'Information du Cuivre³⁶ et sur le site Internet de l'IN₂P₃³⁷ (tab. 4.7).

Nuance	Sous-nuances et caractéristiques principales	Emploi
Cu-a	Cuivre non désoxydé contenant au minimum 99,90 % de cuivre et des traces d'argent. Cette nuance est déclinée en Cu-a1, Cu-a2 et Cu-a3. <u>Utilisation</u> : électricité	Non utilisable pour l'emploi sous vide
Cu-b	Cuivre désoxydé au phosphore, avec 99,90 % minimum de cuivre. Cette nuance est déclinée en Cu-b1 et Cu-b2. <u>Utilisation</u> : canalisation, refroidissement	Non recommandé pour l'emploi sous vide
Cu-c ou Cu-OFHC <i>Oxygen Free</i> <i>High Conductivity</i>	Nuance de cuivre la plus pure. Désoxydée au phosphore, elle contient plus de 99,95 % de cuivre pour la sous-nuance c1 et plus de 99,99 % pour la sous-nuance c2. <u>Utilisation</u> : activités de pointe	Recommandé pour les applications sous vide et ultravide

Tableau 4.7 : Les trois principales nuances françaises de cuivre non allié

³⁶ Le **Centre d'Information du Cuivre** est l'organisation professionnelle des producteurs et des transformateurs de cuivre, chargée de promouvoir les applications du cuivre et de ses alliages sur le marché français.

Adresse : 17 rue Hamelin, 75 016 PARIS – Téléphone : 01.42.25.25.67 – Site Internet : www.cuivre.org

³⁷ <http://sfp.in2p3.fr/accélérateur/interdivision/Roscoff-2000/contenu/industriels/sdms/confcuivre.html>

Sur les conseils du Centre d'Information du Cuivre de Paris et en fonction des disponibilités des industriels, nous avons orienté notre choix vers du **cuivre de haute pureté Cu-c2**, recommandé pour les installations sous vide et ultravide.

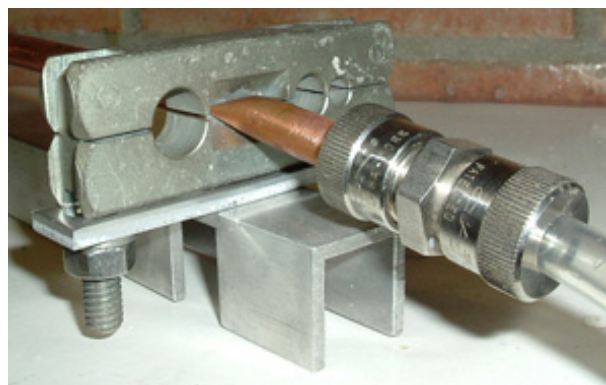
Le cuivre étant un métal tendre, les tuyaux bruts livrés par le fournisseur ont été manipulés très précautionneusement au laboratoire, mais aussi à l'atelier lors de leur usinage en pièces individuelles, pour éviter tout risque d'endommagement de la paroi intérieure (une strie longitudinale pouvant entraîner l'apparition d'une fuite au travers la zone de pincement des mâchoires métalliques).

▪ **Remarques sur l'utilisation des mâchoires métalliques (clamps métalliques)**

En dehors des publications scientifiques, des pages Internet permettant de faire partager savoir-faire et expériences ont été créées par des équipes utilisant ce type de technologie pour leurs campagnes d'échantillonnage. Sur les pages consultées³⁸, sont publiées des listes de remarques et de conseils quant à l'utilisation des mâchoires (ou clamps métalliques) destinées à pincer les tubes en cuivre. Grâce à toutes ces informations, nous avons pu réaliser, au laboratoire, des tests de fermeture de tubes en cuivre. Ces tests ont été très utiles pour nous permettre d'appréhender la technique d'échantillonnage et notamment l'étape délicate de la fermeture des mâchoires (fig. 4.6).



(a) Mâchoire en position ouverte



(b) Mâchoire en position fermée

Principe : Le système de prélèvement se compose d'un tube en cuivre et de deux mâchoires métalliques (ou clamps métalliques) disposées de part et d'autre du volume utile du tube. Pour faciliter le maniement sur le terrain, l'ensemble composé du tube et des deux mâchoires peut être placé dans une gouttière métallique, dont l'intérêt est notamment de renforcer le système. La fermeture des mâchoires est réalisée à la main, sur le terrain. Pour cette opération, nous conseillons vivement l'utilisation de clés à cliquet...

Nota bene : Sur ces deux photographies, la gouttière de maintien des mâchoires a été montée à l'envers, pour ne pas gêner les prises de vue.

Figure 4.6 : Tests de fermeture d'un tube en cuivre à l'aide d'une mâchoire métallique

Voici la synthèse des conseils issus de la documentation que nous avons pu trouver en ligne. Cette synthèse est complétée par les remarques venant de notre propre expérience :

1. **Positionnement du tube en cuivre sur les clamps métalliques** : prendre garde à bien positionner le tube au centre de la zone de pincement des mâchoires métalliques de sorte que le tube puisse être pincé convenablement sur toute sa largeur. Mal

³⁸ Pages Internet consultées :

EAWAG http://www.eawag.ch/research_e/w+t/UI/sampling.html

INSCC <http://www.inscc.utah.edu/~ksolomon/Procedures/Using%20Pinch-off%20Clamps.htm>

RSMAS <http://rsmas.miami.edu/groups/noble-gas/sampling.php>

serrées, les bordures de la zone pincée peuvent être des zones privilégiées pour l'apparition de fuites.

2. **Conservation d'une marge de sécurité au niveau des extrémités des tubes en cuivre** : faire bien attention à laisser une marge suffisante (d'environ 4 à 5 cm) entre les extrémités du tube en cuivre monté sur le dispositif d'échantillonnage et les zones de pincement souhaitées, afin que ces extrémités ne soient pas déformées lors du serrage des mâchoires métalliques et qu'il puisse toujours être possible de raccorder par la suite les tubes en cuivre à la ligne d'analyse.
3. **Fermeture des tubes en cuivre** : le serrage des mâchoires métalliques doit être progressif. Il est conseillé de serrer tout d'abord une des deux vis de la mâchoire métallique à moitié, avant de serrer la seconde au trois quart, puis d'achever le serrage de la première pour terminer en serrant en totalité la seconde. Le pincement peut-être considéré correct quand les deux lèvres de la zone de pincement sont espacées d'environ 1 mm (dans le cas où le tube présente une épaisseur de 1 mm, c'est-à-dire de 2 mm quand le tube est aplati bords à bords). Il n'est pas nécessaire de serrer au maximum les vis de la mâchoire, ceci étant inutile et risquant de fragiliser trop fortement la zone de pincement, voire même de couper le tube.
4. **Protection du tube en cuivre pour le transport et le stockage** : une fois le tube serré, il ne faut surtout pas retirer les mâchoires métalliques qui sont en fait les garantes de l'étanchéité du serrage. Le tube en cuivre est en effet élastique et aurait tendance à s'ouvrir de lui-même si les mâchoires ne maintenaient pas le pincement continuellement. Les mâchoires doivent donc rester en place jusqu'à l'analyse du volume échantillonné. Une fois le tube isolé du système de prélèvement, il peut-être utile de protéger ses extrémités par l'utilisation de capuchons. Outre la zone de pincement, les extrémités des tubes en cuivre sont des parties sensibles qu'il est important de préserver pour assurer la connexion sur la ligne d'étude.
5. **Intérêt du recours à un support** : un rail métallique (en aluminium) ou un autre support solide peut s'avérer très utile lors du serrage des tubes en cuivre. En effet, ce support permettra lors du serrage de maintenir plus facilement les tubes en place et d'éviter que ceux-ci se déforment sous le jeu des clés.

4.3.4 Raccordement des échantillons à la ligne Garodiox

Suite aux campagnes de terrain sur le lac Pavin, les échantillons d'eau que nous avons recueillis ont été analysés.

Nous avons déjà vu, dans la partie précédente présentant la ligne Garodiox, que l'analyse des gaz rares dissous dans des échantillons d'eau nécessite l'extraction des ces composés en phase gazeuse. Telle que construite à l'issue de la première année de doctorat, la ligne Garodiox ne permettait que l'analyse d'échantillons gazeux, voire de fragments de roche : pour pouvoir analyser des échantillons d'eau, nous avons dû concevoir un système adapté, en amont de la ligne.

Le développement de notre système d'extraction a reposé d'une part sur une étude bibliographique approfondie, mais aussi sur l'application concrète de l'étude du lac Pavin.

En effet, les décisions prises en matière de choix des échantillonneurs (nature, forme...) et de la détermination du volume d'eau à échantillonner, ont guidé la conception de notre système d'extraction. Il va de soi qu'il est difficilement envisageable de construire un dispositif d'analyse, sans avoir réfléchi à la connexion des échantillons. Et inversement, il est également peu utile de recueillir des échantillons, sans avoir à sa disposition un dispositif permettant de les analyser !

Nous avons donc été amenés à envisager, dès le début de notre travail sur le lac Pavin, la mise en place d'un dispositif de connexion des tubes en cuivre sur la ligne Garodiox, ainsi qu'à un système d'extraction.

Dans la suite de cette partie, nous allons nous intéresser à la présentation du système que nous avons mis en place sur la ligne Garodiox, pour l'extraction des gaz rares dissous contenus dans des échantillons d'eau.

4.4 Conception d'un système d'extraction des gaz rares dissous

Nous allons nous attacher maintenant à présenter et décrire le **système d'extraction** que nous avons mis en place en amont de la ligne d'étude Garodiox, pendant la deuxième année de doctorat. Ce système d'extraction a pour but de permettre l'étude des gaz rares dissous dans des échantillons d'eau. Ce nouveau système a été nommé **système EGRD**, pour système d'Extraction des Gaz Rares Dissous.

4.4.1 Pourquoi concevoir un système d'extraction ?

4.4.1 a Limites d'utilisation de la ligne d'étude Garodiox

La ligne Garodiox a été conçue pour l'analyse directe d'échantillons en phase gaz, c'est-à-dire qu'il est *normalement* possible de connecter directement un échantillon de gaz en amont de la ligne pour réaliser une analyse des gaz rares contenus dans cet échantillon (à condition que le protocole expérimental soit adapté au type d'échantillon étudié).

Dans le cas de l'analyse des gaz rares dissous dans de l'eau, il est nécessaire d'extraire dans un premier temps ces gaz, c'est-à-dire de les faire passer sous phase gazeuse. L'inconvénient de ce type de procédure est d'évaporer une partie non négligeable, voire même la totalité, de l'eau contenue dans l'échantillon. Evaporer la totalité de l'eau peut certes sembler intéressant, car il est alors possible de s'assurer que la totalité des gaz dissous soit bien passée en phase gazeuse, mais pose tout de même le problème de la gestion des quantités de vapeur d'eau ainsi générées et qui sont difficilement purifiables sur les installations de séparation mises en place sur la ligne Garodiox.

4.4.1 b Le problème de l'eau

(i) Rappel : les pièges de purification disponibles sur la ligne d'étude Garodiox

Sur la ligne Garodiox, l'eau est un **composé parasite**. L'eau peut en *conditions normales* être piégée au niveau des fours à mousse de titane lorsque la molécule est craquée au voisinage de la mousse portée à une température de l'ordre de 700°C à 800°C. L'oxygène libre produit s'associe alors avec le titane pour former une molécule du type TiO : l'oxygène est ainsi piégé et isolé de la phase gaz. L'hydrogène en revanche, n'est piégé que plus difficilement soit sur la mousse de titane refroidie, soit au niveau de pièges spécifiques, présentés dans la partie précédente de ce mémoire.

(ii) Risque de saturation des pièges

Quoiqu'il en soit, si les quantités de vapeur d'eau mises en contact avec la mousse de titane à chaud sont trop importantes, la mousse peut être rapidement **saturée** : elle devient alors **inefficace** et génère un **bruit de fond** important et continu, signe qu'il est temps de la renouveler.

L'opération de renouvellement de la mousse de titane est une opération délicate car elle nécessite d'une part de démonter les fours, notamment au niveau des zones sensibilisées par les alternances thermiques liées aux cycles de chauffage et refroidissement, mais aussi d'autre part car elle nécessite de faire appel à des soudeurs expérimentés pour : (1) briser la soudure de l'enceinte en Inconel du four sur un embout de type VCR permettant le raccord à la ligne, (2) retirer le tube en quartz contenant l'ancienne mousse en partie fondue au fond du tube, et le remplacer par un tube neuf, puis (3) re-souder l'enceinte en Inconel sur l'embout VCR. Les soudures devant être parfaites pour assurer l'étanchéité à l'air de l'installation.

(iii) Nécessité d'un dispositif permettant un piégeage en amont de la vapeur d'eau

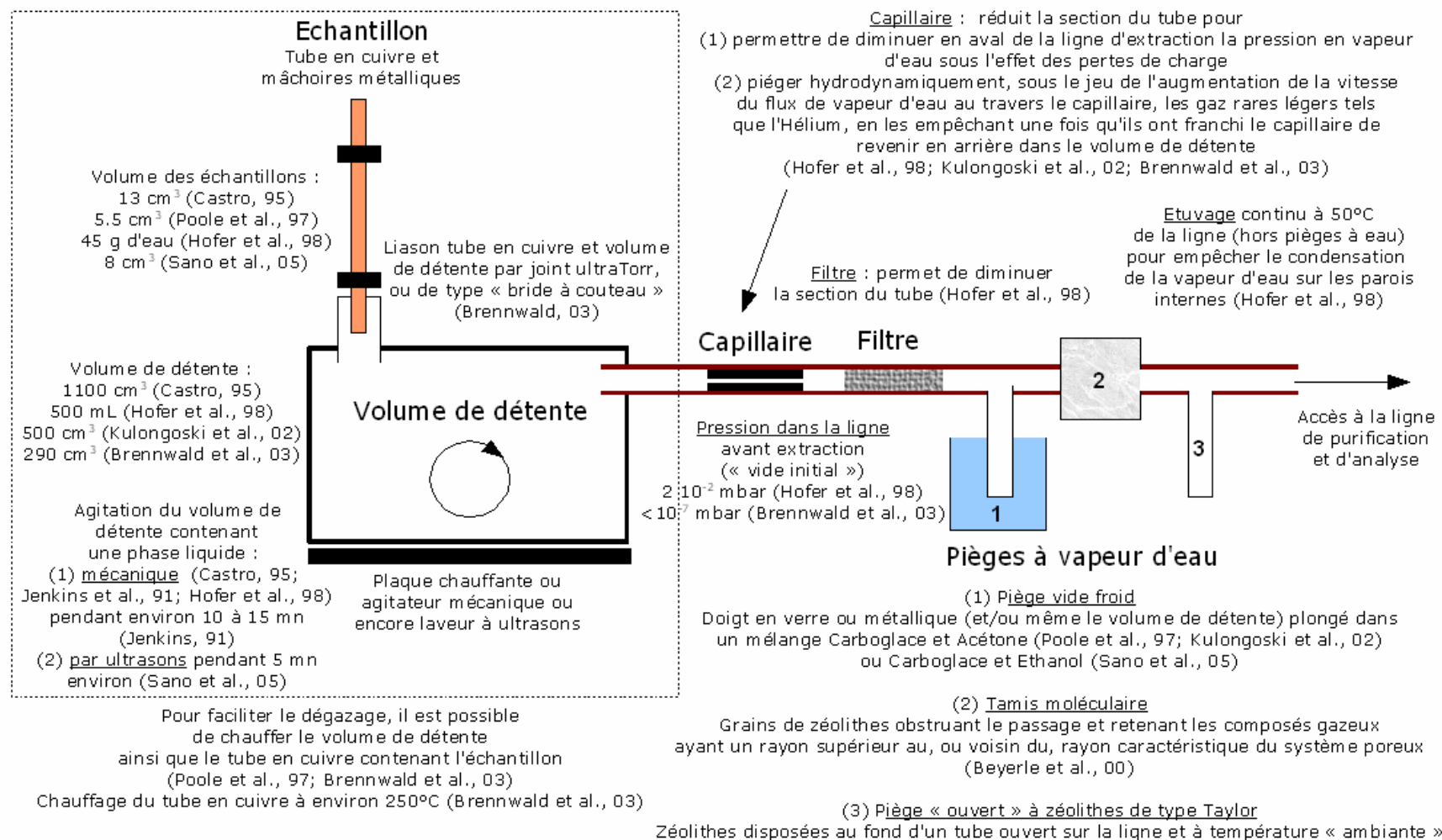
Le renouvellement de la mousse de titane est une opération délicate, longue et coûteuse (compter 100 € minimum par opération, en ne prenant pas en compte le changement éventuel de l'enceinte en Inconel du four et l'achat de la mousse de titane). La fréquence de renouvellement de la mousse dans les fours peut être diminuée en décidant de la conception d'un **dispositif de piégeage spécifique** en amont de la ligne. Ce dispositif permettrait de piéger une bonne partie de la vapeur d'eau, avant que la phase gazeuse extraite ne soit acceptée pour purification dans la ligne Garodiox. La performance de ce dispositif spécifique conditionnerait directement la fréquence de renouvellement de la mousse de titane (mais aussi des pièges spécifiques à hydrogène).

4.4.2 Comment concevoir un système d'extraction ?

En utilisant les références bibliographiques à notre disposition, nous avons pu comparer les différentes techniques et protocoles utilisés par les équipes de recherche s'intéressant à l'analyse des gaz rares dissous dans de l'eau. Toutes ces équipes ont développé pour leurs recherches un système d'extraction ayant deux objectifs principaux :

1. la **détente des échantillons d'eau sous pression** dans un volume jusqu'à 100 fois supérieur au volume du tube en cuivre ayant servi à l'échantillonnage ;
2. le **piégeage de la vapeur d'eau** à l'aide de tamis moléculaires adaptés, ou de pièges refroidis plus généralement.

La figure suivante présente la synthèse des informations que nous avons pu recueillir dans la littérature à notre disposition (fig. 4.7). Toutes les informations indiquées sur cette figure sont détaillées dans la suite de ce mémoire.



Toutes les références citées dans cette figure sont reprises dans la bibliographie.

Figure 4.7 : Synthèse bibliographique des techniques d'extraction des gaz rares dissous

4.4.2 a Détente des échantillons d'eau sous pression

Les échantillons d'eau contenus dans les tubes en cuivre sont censés être à la pression qui régnait au moment du prélèvement dans le milieu où ils ont été échantillonnés. Ils peuvent donc présenter des pressions bien supérieures à la pression atmosphérique de référence (1 atm). Le premier objectif d'un système d'extraction étant de permettre la récupération en phase gazeuse de l'ensemble des gaz dissous qu'on souhaite étudier, il est nécessaire de **détendre** au mieux l'échantillon, afin de provoquer un dégazage des composés gazeux dissous le plus poussé possible.

Ainsi, en ouvrant les échantillons sur des volumes sous vide ou ultravide de 10 fois ([48] Hofer and Imboden, 1998) à 85 fois ([25] Castro, 1995) supérieurs au volume de l'échantillon, selon les protocoles envisagés, il est possible de provoquer une chute de pression suffisante pour permettre le passage en phase gazeuse de la majorité des espèces dissoutes dans l'eau prélevée. Certains auteurs ont montré que pour des gaz tels que l'hélium, une telle détente permettait, quand elle était correctement réalisée, de libérer en phase gazeuse la quasi-totalité des gaz dissous initialement dans l'échantillon.

Dans le cas où une **phase liquide résiduelle** subsiste dans le volume de détente, les équipes de recherches préconisent **l'agitation mécanique** ([62] Jenkins, Lott et al., 1991; [48] Hofer and Imboden, 1998) ou même **ultrasonique** ([94] Sano and Takahata, 2005), pour parfaire l'extraction et s'assurer que les quantités de gaz dissous contenues dans la phase liquide résiduelle sont négligeables par rapport aux quantités récupérées en phase gazeuse. L'objectif d'une telle procédure est de parvenir à déplacer au maximum l'équilibre vers la phase gazeuse, en augmentant par agitation la surface d'échange entre l'eau résiduelle et la phase gazeuse extraite.

La pression en gaz du volume de détente peut être surveillée à l'aide d'un capteur adapté : jauge thermocouple, jauge Pirani, Baratron, etc. ([25] Castro, 1995; [90] Poole, McNeill et al., 1997; [48] Hofer and Imboden, 1998; [18] Beyerle, Aeschbach-Hertig et al., 2000; [68] Kulongoski and Hilton, 2002; [20] Brennwald, Hofer et al., 2003).

4.4.2 b Piégeage de la vapeur d'eau

(i) Synthèse bibliographique des méthodes envisageables

La **vapeur d'eau** est sans nul doute le **composé gazeux le plus abondant** dans la phase gazeuse extraite lors de la détente des échantillons. En parvenant à piéger cette vapeur d'eau, sans piéger les gaz qui doivent être analysés, il est possible de diminuer fortement la pression totale de la phase gazeuse et de minimiser ainsi l'impact en termes de **pollution** sur le reste de la ligne d'étude (zones de purification, de séparation des gaz et d'analyse). Il est donc nécessaire de parvenir à mettre en place sur les systèmes d'extraction, des dispositifs permettant de piéger la vapeur d'eau sans retenir les gaz extraits à analyser (au risque de fausser les résultats analytiques qui pourraient être obtenus). Nous présenterons dans cette partie des méthodes de piégeage citées dans la littérature scientifique.

▪ Méthode de piégeage hydrodynamique

Lorsque les échantillons d'eau étudiés sont volumineux, le risque de pollution par l'eau de la ligne d'étude peut être important. Pour le diminuer, il est possible de mettre en place, en sortie du volume de détente, un **capillaire** permettant par effets de pertes de charge de diminuer la pression totale (proche de la pression en vapeur d'eau) à la sortie du système d'extraction. Ainsi, dans la ligne d'étude, les quantités de vapeur d'eau qui seront par la suite à isoler de la phase gazeuse à analyser sont réduites et les risques de pollution importante sont diminués ([48] Hofer and Imboden, 1998; [68] Kulongoski and Hilton, 2002; [20] Brennwald, Hofer et al., 2003).

▪ **Méthodes de piégeage par adsorption ou changement de phase**

Les différentes sources bibliographiques disponibles sur les procédures d'extraction des gaz dissous dans de l'eau, proposent deux principaux modes opératoires pour **séparer** et **piéger** la vapeur d'eau du reste de la phase gazeuse extraite :

1. **utilisation de tamis moléculaire** : l'objectif consiste à piéger la vapeur d'eau dans des **zéolithes**³⁹ à température ambiante ([18] Beyerle, Aeschbach-Hertig et al., 2000). L'eau, molécule polaire, peut interagir avec le champ électrostatique des zéolithes : elle peut donc être piégée au sein de celles-ci. Mais les zéolithes disposées sous forme de tamis, doivent permettre le passage des gaz rares à analyser, c'est-à-dire présenter un rayon de pore supérieur au rayon atomique des espèces étudiées, afin que celles-ci ne soient pas retenues lors de leur migration au travers le tamis minéral. Les gaz rares, éléments non polaires, ne sont a priori pas gênés par le champ électrostatique existant. Les zéolithes peuvent et doivent être régulièrement étuvées afin de libérer l'eau piégée.
2. **utilisation de pièges froids vides** : en jouant sur les **propriétés d'adsorption** des gaz et des vapeurs sur du verre, du métal ou bien encore du charbon activé ou tout autre support comparable, il est possible de parvenir à séparer les différentes espèces gazeuses extraites. L'adsorption d'un élément ou d'une molécule sur une surface donnée plus ou moins active, dépend fortement des conditions de pression et de température régnant dans le milieu.
Ainsi, il apparaît dans les différentes références bibliographiques disponibles, qu'il est possible de piéger la vapeur d'eau sous forme de glace, sur du verre ou du métal refroidi à la température du mélange *glace carbonique*⁴⁰ et *acétone* ([90] Poole, McNeill et al., 1997; [68] Kulongoski and Hilton, 2002) ou *glace carbonique et éthanol* ([94] Sano and Takahata, 2005), sans risquer de piéger les gaz rares qui restent donc en phase gazeuse. Les deux mélanges permettent d'obtenir une température identique et voisine des **-78°C**, température à laquelle la vapeur d'eau peut être piégée sous forme **solide**. Le second mélange est toutefois préférable, les vapeurs d'éthanol pouvant se dégager au cours de la manipulation du produit ou du refroidissement du piège étant moins toxiques que celles d'acétone.
L'association du mélange refroidissant à un tube fermé en verre ou en métal sur une ligne sous vide constitue ce que l'on appelle un « **piège froid** » qualifié de « **vide** », car ne contenant rien (absence de charbon actif, zéolithes, limaille métallique...).

▪ **Une autre technique de piégeage à envisager : les zéolithes de Taylor**

Une autre technique de piégeage de l'eau, apparemment citée dans la littérature traitant des datations K/Ar (potassium/argon), pourrait être éventuellement mise en place sur notre système

³⁹ Selon le *Dictionnaire de Géologie* de A. Foucault et J.-F. Raoult, les **zéolit(h)es** sont des minéraux aluminosilicatés calciques ou alcalins, dont la trame contient des molécules d'eau pouvant entrer dans le réseau cristallin ou le quitter (si $T > 200^{\circ}\text{C}$) sans l'affecter.

⁴⁰ La **glace carbonique**, ou *carboglance* ou encore glace sèche (*dry-ice* en anglais), correspond à la forme solide du dioxyde de carbone. Elle est produite industriellement par compaction de la neige carbonique obtenue par détente de CO_2 gazeux. Aux conditions normales de température et de pression, la *carboglance* sublime, c'est-à-dire qu'elle passe directement d'un état solide à un état gazeux, sans passer par la forme liquide (d'où la qualification de « glace sèche »). La *carboglance* est à une température voisine des 195 K (-78°C) environ. Dans les mélanges impliquant de la *carboglance*, les produits tels que l'acétone ou l'éthanol n'interviennent pas directement sur la valeur de la température atteinte, mais constituent des solvants permettant de faciliter le refroidissement d'un objet plongé au contact de la *carboglance*. L'acétone et l'éthanol sont deux produits couramment utilisés car ils restent à l'état liquide à la température de la glace sèche, leur température de fusion (solidification) étant respectivement d'environ 178 K (-95°C) et 159 K (-114°C).

d'extraction. Cette méthode sans doute beaucoup moins efficace que les pièges présentés ci-dessus, doit être vue seulement comme un moyen de diminuer le **bruit de fond en eau** en sortie d'un système d'extraction, ou bien sur une ligne d'étude, **en complément** du piégeage de la vapeur d'eau réalisé en amont sur des tamis moléculaires ou à l'aide de pièges froids vides.

Il s'agit de disposer au fond d'un tube ouvert des **zéolithes de Taylor**, à température ambiante, pour assurer le piégeage de la vapeur d'eau. Nous avons tenté d'obtenir plus d'informations sur les caractéristiques de ces zéolithes dans la littérature scientifique, ou bien auprès de distributeurs de produits chimiques, mais nos recherches sont restées vaines et nous ne disposons à l'heure actuelle que de très peu d'informations sur cette technique de piégeage.

Des tests réalisés sur un stock de zéolithes de Taylor à notre disposition, montrent que ces zéolithes sont capables d'adsorber de nombreux composés, un peu à l'exemple du charbon actif. Elles semblent toutefois présenter une meilleure réactivité de surface. Si ce type de piège est bel et bien utilisé dans les méthodes de datation K/Ar, il se pourrait donc que dans certaines conditions d'utilisation, ces zéolithes piègent la vapeur d'eau sans piéger l'argon... Qu'en est-il pour les autres gaz rares (notamment pour les plus lourds : Kr et Xe) ? Quelles sont les conditions d'utilisation ? Il nous reste encore des questions à résoudre avant que nous envisagions éventuellement d'avoir recours à un tel dispositif.

(ii) Remarques sur les propriétés d'adsorption des gaz et leurs températures limites d'adsorption

Dans les expériences d'extraction de gaz dissous, l'utilisation d'un **piège froid** pour diminuer la pression en vapeur d'eau dans la phase gazeuse extraite, sans risquer de piéger les composés à étudier, est possible étant donné que tous les gaz ne s'adsorbent ou ne se désorbent pas à la même température (les températures d'adsorption ou de désorption, ainsi que les écarts en température entre deux gaz, pouvant varier en changeant le support d'adsorption). Il est ainsi possible de parvenir à **séparer** les gaz entre eux et d'isoler ceux à étudier de gaz parasites par exemple : c'est le principe du piège cryogénique (la tête froide) mis en place sur la ligne Garodiox.

Le tableau suivant (tab. 4.8) présente les valeurs de température de **désorption** observées pour le xénon, pour des adsorptions sur du charbon actif ou bien sur du métal (acier inoxydable) nu. Ce tableau montre bien que le xénon est totalement désorbé pour des températures plus basses quand l'adsorption est réalisée sur un piège vide (métal dans ce cas précis, mais également valable pour un piège en verre) que quand elle a lieu sur une surface beaucoup plus **réactive**, telle que du charbon actif. Il est donc possible de séparer les gaz entre eux grâce à des pièges refroidis, mais il est également possible de faire varier les gammes de température en jouant sur la nature du support d'adsorption.

Ainsi dans notre cas, en utilisant un piège vide (en métal ou en verre) refroidi à la température de la glace carbonique (-78°C environ), il serait possible de **piéger l'eau** sous forme de glace, **sans risquer de piéger le xénon** (et par extension les autres gaz rares : He, Ne, Ar et Kr, moins facilement adsorbables).

Élément	Désorption sur du charbon actif		Désorption sur du métal
	([95] Sarda, 1991)	Résultat personnel ⁽¹⁾	Résultat personnel ⁽¹⁾
Xénon	entre 150 K et 350 K 50 % : 290 K (20°C) ⁽²⁾	entre 150 K et 350 K 50 % : 270 K (0°C) ⁽²⁾	entre 90 K et 130 K 50 % : 100 K (-150°C) ⁽²⁾

Notes :

⁽¹⁾ : résultats obtenus lors de tests réalisés sur la ligne Garodiox. Ces résultats ont déjà été présentés dans la partie précédente de ce mémoire.

⁽²⁾ : valeur de température pour laquelle 50 % de la quantité totale initialement adsorbée sur la surface d'adsorption est désorbée.

Tableau 4.8 : Comparaison des températures de désorption obtenues pour le xénon sur du charbon actif ou du métal inoxydable nu

4.4.3 Conception de notre système d'extraction

Nous allons nous attacher dans cette partie à présenter et décrire les choix faits pour la conception du système d'extraction que nous avons mis en place en amont de la ligne Garodiox. La construction de ce système d'extraction a été réalisée au début de l'année 2006 avec notamment le concours de **Stéphane Moulin**, stagiaire en première année de Master de l'Ecole Doctorale de l'IPGP.

4.4.3 a Présentation du système d'extraction mis en place

Un schéma détaillé du système d'extraction conçu est proposé en annexe⁴¹.

(i) Description et justification des choix faits

A l'aide des différentes sources bibliographiques auxquelles nous avons pu avoir accès et qui ont été citées précédemment, mais aussi grâce à l'expérience que nous avons pu acquérir lors de la conception et le montage de la ligne Garodiox, il nous a été possible de dessiner un plan du système d'extraction que nous souhaitons mettre en place et de faire également des choix en termes d'équipements.

▪ Pour les matériaux

Nous nous sommes orientés vers un système mélangeant métal et verre comme nous le détaillerions plus précisément par la suite.

Notre système d'extraction est constitué de pièces métalliques semblables à celles utilisées sur la ligne Garodiox, afin de faciliter les possibilités de croisement et d'échange de pièces (flexibilité des installations, maintenance...). Comme pour la ligne Garodiox, le système d'extraction est donc principalement constitué d'éléments métalliques indépendants, à visser. L'étanchéité au niveau des connexions est assurée par des **joints métalliques**, dont nous avons eu tout le loisir de tester l'efficacité lors de la mise sous vide de la ligne Garodiox.

▪ Pour l'obtention du vide

Afin d'éviter de polluer la ligne d'étude Garodiox, et notamment sa partie amont, le pompage du système d'extraction ne doit pas être réalisé à l'aide de la pompe turbomoléculaire déjà mise en place sur la ligne d'étude. Pour réaliser et entretenir le vide sur le système d'extraction, il est donc nécessaire de prévoir un système de pompes adéquat. Etant donné le coût d'un système de pompage neuf et la possibilité d'accéder à des pompes disponibles dans notre laboratoire, nous avons choisi d'utiliser un ancien modèle couplant **pompe primaire à membrane** et **pompe moléculaire drag** (groupe de pompage Balzers⁴² TSD 020). Dans de bonnes conditions d'utilisation, un tel système permet de descendre à un vide de l'ordre de **10⁻⁶ mbar** en routine (la pression limite théorique étant de 10⁻⁷ mbar, à comparer à la pression limite théorique de 5 10⁻¹⁰ mbar pouvant être atteinte par la pompe turbomoléculaire mise en place sur la ligne Garodiox).

Une **pompe à sorption**, correspondant en fait à un piège à **zéolithes** laissées à température ambiante, permet de diminuer la pression en vapeur d'eau avant la mise en pompage de la ligne d'extraction. La vapeur d'eau est difficilement pompée par les pompes (turbo)moléculaires et peut éventuellement les endommager. Une telle pompe à sorption permet de piéger la majorité de la vapeur d'eau de la phase gazeuse à pomper. Un étuvage occasionnel des zéolithes permet de désorber la vapeur d'eau piégée et de rendre ainsi à la pompe à sorption son efficacité initiale.

⁴¹ Se reporter au plan de la ligne Garodiox, disponible en annexe.

⁴² Aujourd'hui : Pfeiffer Vacuum.

▪ Pour le volume principal du système d'extraction

En ce qui concerne le choix du volume principal du système d'extraction, nous nous sommes orientés vers des raccords multivoies *Caburn*, de type brides à couteau⁴³ (notation CF pour *Conflat Flange*). Ces raccords habituellement utilisés pour des installations sous vide de gros diamètres internes (plusieurs centimètres à dizaines de centimètres) peuvent être détournés pour servir de nœuds centraux sur des installations comparables à la notre. Nous avons souhaité que notre volume puisse être **entièrement démontable**, afin qu'il puisse éventuellement être nettoyé entre deux analyses et qu'il puisse passer à l'étuve si nous le souhaitons. Notre choix ne s'est donc pas porté vers un volume soudé à la ligne Garodiox, mais vers un volume munis de raccords VCR-CF adéquats permettant un assemblage et un démontage facilités. Ce type de connexion à brides à couteau est déjà utilisé sur les installations du groupe Gaz Rares de l'IPGP.

L'une des voies des raccords du système est reliée à un tube en Pyrex fermé, qui constitue le **volume d'extraction** de notre installation. Ce tube en Pyrex permet de repérer à l'œil nu la présence d'une phase liquide résiduelle une fois qu'un échantillon a été ouvert.

Cette éventuelle phase résiduelle peut être agitée soit **mécaniquement** en ayant pris soin de placer un barreau magnétique dans le fond du tube en Pyrex avant le début de l'analyse, soit **par ultrasons** en plaçant l'extrémité du tube dans le bain d'un laveur à ultrasons, ou encore elle peut être **chauffée**, pour favoriser son passage en phase gaz. L'agitation mécanique, ultrasonique ou thermique permet de faciliter les échanges entre phases gazeuse et liquide dans le volume de la ligne et permet d'assurer ainsi une meilleure extraction des gaz dissous.

Nous nous sommes orientés sur notre système d'extraction vers la troisième possibilité, en choisissant de chauffer à l'aide d'un décapeur thermique (dont la puissance est contrôlable) la phase liquide résiduelle, avec pour objectif le passage de l'ensemble de l'échantillon sous phase gazeuse.

Nous avons également choisi de positionner sur notre système d'extraction un **ballon en Pyrex** d'un volume approximatif d'un litre. Ce volume que nous avons nommé **volume de détente** est relié à l'un des raccords multivoies et permet d'augmenter le volume du système avec pour but de déplacer les équilibres phase dissoute/phase gazeuse vers la droite : l'ouverture d'un échantillon dans un volume sous vide important, favorisant considérablement l'extraction. Après de nombreux tests, nous nous sommes aperçus que ce volume n'était pas forcément pertinent, et que la surface en verre ajoutée avait un impact non négligeable sur la qualité des blancs de notre système d'extraction. Nous avons donc choisi de retirer ce volume, tout en se laissant la possibilité de le remettre en place au besoin (pour l'analyse d'échantillons d'un volume supérieur à 2 ou 3 mL d'eau par exemple).

▪ Pour le piégeage de la vapeur d'eau

Pour piéger la vapeur d'eau produite lors de l'extraction, nous avons choisi de mettre en place deux **pièges vides froids**, refroidis soit à la température de la carboglace, soit à celle de l'azote liquide (quand l'analyse se limite à l'hélium et au néon). Le piégeage de l'eau se fait donc sous forme solide. Pour permettre de surveiller le piégeage de la vapeur d'eau, nous avons choisi de concevoir ces deux pièges en **verre** (Pyrex).

Le piégeage de l'eau n'est possible qu'au niveau de ces pièges, la condensation (voire solidification) de l'eau étant impossible sur le reste du système d'extraction étuvé de façon

⁴³ Par opposition à une connexion de type VCR, consistant en un embout mâle vissé dans un connecteur femelle, l'étanchéité étant assurée par un joint métallique, la connexion de type **bride à couteau** correspond au serrage de deux connecteurs (les brides) symétriques espacés par un joint métallique adapté. Chaque connecteur est équipé d'un bord saillant circulaire (le couteau) venant écraser le joint métallique intermédiaire, assurant ainsi une étanchéité parfaite. Ce type de connexion permet d'accéder à de grands volumes internes.

permanente. En effet, pour éviter tout risque de condensation (liquide ou solide) d'eau sur les parois métalliques du système et donc tout risque de redissolution partielle de la phase gazeuse extraite, les différents tubes ou pièces, autres que les pièges à eau, sont **étuvés** en continu à l'aide de cordons chauffants à environ **+50°C** ([48] Hofer and Imboden, 1998).

Les pièges à vapeur d'eau sont disposés en deux endroits sur notre système d'extraction :

- Le premier piège correspond au **piège principal**. Il est positionné sur la ligne d'extraction, à proximité du volume de détente en verre. Il s'agit d'un tube aveugle connecté à l'un des raccords multivoies du système d'extraction. Ce piège est plongé dans un mélange de glace carbonique (ou d'azote liquide) dès le début d'une analyse, pour permettre un piégeage maximal de la vapeur d'eau produite au cours de l'extraction.
- Un deuxième piège à eau est disposé à la sortie du système d'extraction sur la connexion avec la ligne Garodiox. Ce piège à eau est également immergé dans de la glace carbonique (ou de l'azote liquide) de façon permanente, de manière à assurer en continu une **sécurité** au niveau de la **zone charnière** entre le système EGRD et la ligne Garodiox. Ce piège est initialement isolé et n'est ouvert sur le système d'extraction qu'au bout de quelques minutes, après qu'un premier piégeage ait eu lieu sur le piège principal.

Deux configurations peuvent être envisagées pour le deuxième piège cité (celui de sécurité) :

- Configuration en **dynamique** : dans cette configuration, le piège se présente sous la forme d'un tube d'allure cylindrique fermé aux deux bases, présentant deux entrées latérales, l'une positionnée en haut du tube, l'autre vers la base. Cette pièce n'étant pas disponible dans le commerce, elle nécessite l'intervention d'un souffleur de verre, ainsi que l'intervention d'un soudeur permettant de mettre en place des raccords verre-métal autorisant le montage du piège sur notre système d'extraction. Cette configuration est intéressante car elle force la phase gazeuse extraite à traverser la zone froide du piège.
- Configuration en **équilibre** : le piège correspondrait dans cette configuration à un tube en Pyrex d'allure cylindrique fermé à une seule extrémité (configuration semblable au tube en Pyrex utilisé pour le premier piège à glace carbonique par exemple). Dans ce cas, le piège est ouvert sur la ligne principale. Le piégeage de la vapeur d'eau se fait par un équilibrage des volumes, qui doit être suffisamment long pour que le piège soit efficace, la phase gazeuse extraite ne transitant pas forcément par la zone froide lors de son passage au niveau du piège.

La configuration « en dynamique » a l'avantage d'obliger les molécules gazeuses à transiter par la zone froide lors de leur transfert vers la ligne Garodiox, et pourrait ainsi sembler plus efficace sur le plan du piégeage de la vapeur d'eau et donc de la diminution de la pression totale à l'entrée de la ligne Garodiox. Toutefois, cette première configuration ne présente pas nécessairement une surface efficace plus importante que la seconde dite « en équilibre », qui d'une part est sans doute plus facile à concevoir, et d'autre part pourrait être tout autant efficace que la première configuration en s'assurant d'un temps d'équilibrage correct.

Le choix entre l'une ou l'autre de ces deux configurations de piège à vapeur d'eau à mettre en place en fin de ligne d'extraction, n'a en fait été fait que lors des phases de montage de la ligne d'extraction. Partant initialement sur un piège de sécurité *en dynamique*, nous avons vite pris conscience de l'extrême fragilité de telles structures, véritables zones de faiblesse. Après quelques essais infructueux, nous avons finalement opté pour un modèle de piège *en équilibre*, plus simple, plus solide et moins difficile à mettre en place.

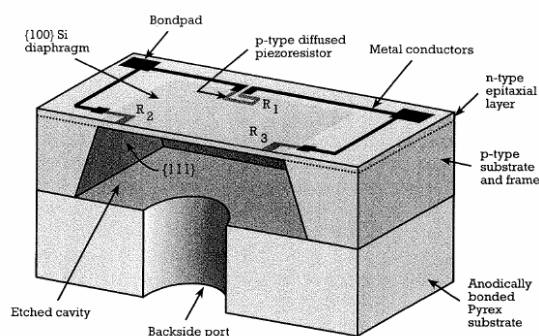
▪ Pour la mesure de la pression dans la ligne d'extraction

Afin de contrôler la pression de la phase gazeuse extraite et de pouvoir également suivre l'efficacité du piégeage de la vapeur d'eau sur les pièges à glace carbonique avant toute ouverture du système d'extraction sur la ligne Garodiox, nous utilisons une **jauge de pression piézorésistive** disposée sur l'une des extrémités des raccords multivoies. Le modèle de jauge choisie (APR 250 DN 16 ISO-KF chez Pfeiffer Vacuum) permet de lire une gamme de pression s'étendant de $1,00 \cdot 10^{-1}$ mbar à $1,10 \cdot 10^3$ mbar.

Cette gamme de mesure est moins étendue que celle des jauges déjà présentes sur la ligne Garodiox (jauge Baratron ou jauges des pompes ioniques), mais est suffisante pour effectuer un premier **contrôle** de la pression résiduelle de la phase gazeuse (suite au piégeage de la vapeur d'eau) avant d'entamer la purification sur les fours à mousse de titane. La **jauge de pression Baratron** mise en place à l'entrée de la ligne Garodiox permet d'effectuer un second contrôle de sécurité dans une gamme de pression plus faible et avec une meilleure précision.

Le principe de fonctionnement d'une jauge de pression piézorésistive est assez similaire à celui déjà détaillé pour une jauge Baratron.

Une jauge de pression piézorésistive se présente sous la forme de deux chambre isolées, l'une ouverte sur l'enceinte dans laquelle la pression doit être mesurée, et l'autre fermée et placée sous une pression de référence dont la gamme est très inférieure à celle de la pression qui doit être mesurée. Les deux chambres sont séparées par un **diaphragme** (fig. 4.8). Ce principe est commun à toutes les jauges de pression dite à diaphragme, comme c'est le cas pour les jauges de type Baratron.



Sur cette figure, la chambre de référence correspond à la partie située sous le diaphragme.

Les lettres « R » indiquent la position des résistances (ou piézorésistances plus précisément), dont seules 3 sur 4 sont visibles.

Source du schéma : Internet

Figure 4.8 : Vue en coupe d'un exemple de jauge de pression piézorésistive

Dans le diaphragme d'une jauge piézorésistive est placé un système électronique dans une configuration particulière. Ce système se compose de 4 résistances (disposées en *Pont de Wheatstone*⁴⁴) pouvant être soumises à des contraintes physiques. Le type de résistances utilisé ainsi que la configuration adoptée permettent d'enregistrer des variations de la résistance du système électronique lorsque le diaphragme est soumis à des contraintes physiques : la résistance du système varie sous la déformation du diaphragme. Ainsi, la valeur de la pression à mesurer joue sur la forme du diaphragme et sur la valeur de la résistance du système électronique. En munissant la jauge d'un système capable de traduire les variations des paramètres électriques enregistrées en termes de pression sur le diaphragme, il est possible d'en déduire la pression régnant dans l'enceinte sur laquelle la jauge piézorésistive est ouverte.

L'un des grands avantages de ce type de jauge est d'être insensible à la nature de la phase gazeuse (phase pure ou mélange) dont la pression est mesurée.

⁴⁴ Ensemble de quatre conducteurs disposés comme les quatre côtés d'un losange et dont les points diagonalement opposés sont reliés, les uns aux pôles d'une source, les autres à un dispositif de mesure permettant de lire la résistance du circuit et d'en déduire dans notre cas la valeur de la pression à mesurer.

(ii) Remarques sur le choix fait de piéger la vapeur d'eau à l'aide de pièges vides froids

▪ Pourquoi ne pas utiliser un capillaire ?

L'utilisation d'un capillaire est conditionnée à l'analyse de grands volumes d'eau (de plusieurs dizaines de millilitres notamment), ce qui a priori ne sera pas le cas des échantillons que nous souhaitons analyser, pour lesquels un dispositif de pièges froids vides doit permettre de piéger efficacement l'eau. La mise en place d'un tel dispositif sur notre ligne d'extraction n'est donc pour le moment pas particulièrement recommandée.

De plus, l'utilisation d'un capillaire peut être à l'origine d'un **fractionnement** ou d'une **perte importante** de certains composés de la phase gazeuse à analyser : le capillaire peut certes permettre de diminuer la pression en vapeur d'eau en aval du système d'extraction, mais peut également freiner, limiter, la récupération de la totalité des composés gazeux à analyser, une partie des gaz extraits (notamment les gaz rares les plus lourds) pouvant rester dans le système d'extraction.

▪ Pourquoi ne pas utiliser de tamis moléculaires ?

En se condensant par exemple au niveau de pièges mal étudiés, la vapeur d'eau peut **dissoudre** une partie de la phase gazeuse extraite et fausser ainsi les analyses et les résultats obtenus.

Pour éviter ce type de situation, notre choix pour le piégeage de la vapeur d'eau s'est porté vers des pièges vides refroidis à la glace carbonique, pour lesquels la gamme de température atteinte (voisine de -78°C) est suffisamment basse pour garantir un piégeage de l'eau sous forme de **glace**. Ces pièges permettent de s'assurer que l'eau n'est pas piégée sous forme liquide, ce qui ne peut pas être exclu pour les tamis moléculaires, dans lesquels les zéolithes sont conservées à température « ambiante ».

4.4.3 b Un système flexible, adaptable à d'autres cas d'étude

La ligne d'extraction que nous avons mise en place doit permettre d'analyser les échantillons d'eau du lac Pavin, mais aussi ceux pouvant provenir d'autres sites d'études tels que des sites pilotes pour la séquestration géologique du dioxyde de carbone.

Les échantillons recueillis au niveau d'autres sites pourront présenter des pressions différentes que celles des échantillons du lac Pavin, mais aussi des « traces » de composés absents des eaux du lac, tels des hydrocarbures.

Dans un objectif d'**accessibilité** à d'autres cas d'études de notre système d'extraction (et donc du couplage système EGRD et ligne Garodiox), nous avons tâché de concevoir une **installation flexible** (ajustable, modulable, extensible...) qui devrait nous permettre de nous adapter aux différents échantillons que nous pourrions être amenés à étudier, moyennant quelques frais supplémentaires liés à l'adaptation de la ligne.

Nous pourrions par exemple être conduits à développer sur la ligne d'extraction, un **système de détente** des échantillons assisté d'un manomètre pour les échantillons fortement pressurisés et qui n'auraient pas été suffisamment décomprimés sur les sites d'échantillonnage, ou encore à mettre en place un **système de prépurification** des gaz extraits à l'aide de fours à oxyde de cuivre CuO (permettant d'oxyder en CO_2 et H_2O , les hydrocarbures ayant pu passer en phase gazeuse lors de l'extraction). L'objectif affiché reste l'amélioration de l'efficacité de la purification sur les fours à mousse de titane de la ligne Garodiox.

4.5 Validation

4.5.1 Premiers essais au laboratoire

Dès la fin de la construction de la ligne d'extraction, des premiers tests ont été réalisés en compagnie de Stéphane Moulin. Ces tests ont été réalisés sur des échantillons conçus au laboratoire, à partir d'eau distillée mise à l'équilibre avec l'atmosphère. Nous nous sommes inspirés des tests déjà réalisés par d'autres équipes ([18] Beyerle, Aeschbach-Hertig et al., 2000; [68] Kulongoski and Hilton, 2002).

A une température donnée, une eau mise à l'équilibre avec l'atmosphère dissout les gaz atmosphériques (et notamment les gaz rares) en quantités connues théoriquement grâce aux lois de solubilité. En rapprochant ces valeurs théoriques, des mesures qui peuvent être réalisées à l'aide de notre ligne d'étude, il est possible de déterminer la sensibilité de la ligne, c'est-à-dire la quantité de signal mesurée par le spectromètre, pour une quantité donnée (introduite et connue théoriquement) de gaz rares. La sensibilité pouvant changer d'un gaz rare à l'autre, il est important de la déterminer pour chacun des gaz rares.

Ces premiers essais nous ont permis de tester notre installation et d'améliorer notre dispositif d'étude, tout en nous permettant de mettre au point un protocole pour la préparation et l'analyse de **standards** d'eau. Ces standards d'eau, conçus au laboratoire⁴⁵, nous permettent de déterminer la sensibilité de la ligne pour chaque gaz rare, mais aussi de contrôler sa stabilité.

4.5.2 Validation à l'aide des échantillons collectés

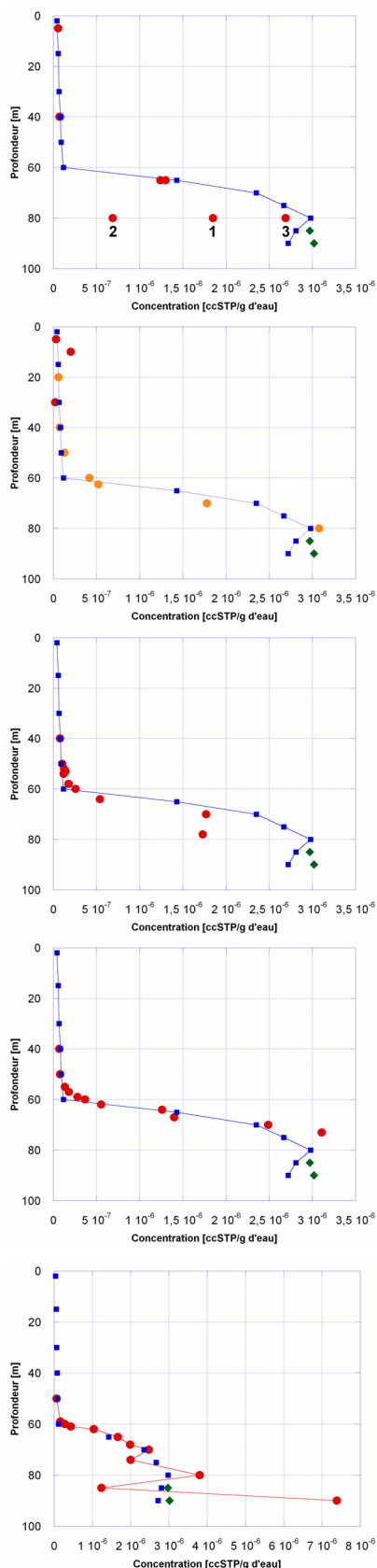
4.5.2 a Une première limite liée à la méthode d'échantillonnage

L'intérêt de notre investissement dans l'étude du lac Pavin, a consisté en la possibilité de collecter lors de plusieurs missions (tab. 4.9) des échantillons d'eau, dont la concentration en gaz rares varie dans une gamme très étendue (fig. 4.9).

Mission	Date	Descriptif de la procédure de prélèvement
MX-2	Mai 2006	<u>Lieu de prélèvement</u> : Barque amarrée à une bouée, au centre du lac. <u>Méthode de prélèvement</u> : Bouteille Niskin et tubes en cuivre.
MX-4	Juillet 2006	<u>Lieu de prélèvement</u> : Barge ancrée au centre du lac <u>Méthode de prélèvement</u> : Bouteille Niskin, dont l'étanchéité a été revue, et tubes en cuivre.
MX-8	Novembre 2006	<u>Lieu de prélèvement</u> : Barge ancrée au centre du lac <u>Méthode de prélèvement</u> : Bouteille Niskin et tubes en cuivre.
MX-10	Février 2007 <i>Surface gelée dans sa quasi-totalité.</i>	<u>Lieu de prélèvement</u> : Barque stabilisée dans la zone de profondeur maximale égale à 70 mètres. <u>Méthode de prélèvement</u> : Préleveur à seringue d'un litre et tubes en cuivre.
MX-14	Juin 2007	<u>Lieu de prélèvement</u> : Barge ancrée au centre du lac <u>Méthode de prélèvement</u> : Préleveur à seringue d'un litre et tubes en cuivre.

Tableau 4.9 : Comparaison des procédures de prélèvement adoptées lors des missions sur le lac Pavin

⁴⁵ Nous avons pris la décision de déterminer et contrôler la sensibilité du couplage de la ligne Garodiox avec le système d'extraction EGRD, à partir d'échantillons conçus au laboratoire et dont les concentrations en gaz rares dissous sont connues théoriquement (ces échantillons sont nommés **standards**). Pour concevoir ces standards, de l'eau distillée mise en équilibre avec l'atmosphère (grâce à un système de bulleur d'aquarium) a été prélevée dans des tubes en cuivre scellés mécaniquement. Notre objectif était que la préparation et l'analyse des standards soient les plus proches possibles de celles des échantillons de terrain.



Tous ces résultats sont détaillés en annexe.

Figure 4.9 : Comparaison des résultats en ^4He obtenus lors des missions sur le lac Pavin

Mission Metanox MX-2, mai 2006

Les résultats de la première mission menée sur le lac Pavin ont été jugés plutôt encourageants. De très bonnes corrélations ont été obtenues avec les *données historiques** pour les profondeurs de 5, 40 et 65 mètres. La reproductibilité des échantillons à 80 mètres n'a en revanche pas été assurée. Une première descente de la bouteille Niskin a servi au prélèvement de l'échantillon **1**, puis de l'échantillon **2** (perte de gaz bien visible), puis une deuxième descente a permis de prélever un troisième échantillon (**3**) plus représentatif.

Mission Metanox MX-4, juillet 2006

Sur l'ensemble de cette mission, seuls trois points ont pu être analysés sur le QMS de la ligne Garodiox, indisponible ensuite pour des raisons techniques. Les autres échantillons ont été étudiés à partir d'aliquots préparés sur la ligne Garodiox et analysés sur les lignes Aresibo. Une très bonne corrélation est obtenue à toutes les profondeurs entre nos résultats et les données historiques. Seule la valeur obtenue à 10 mètres rompt le profil dessiné par nos valeurs, sans doute à cause d'une mauvaise manipulation de l'échantillon.

Mission Metanox MX-8, novembre 2006

L'objectif de cette troisième mission était de tester la validité de la ligne Garodiox au niveau de la zone de transition du lac. Un échantillon a préalablement été prélevé à 40 mètres, puis d'autres échantillons ont ensuite été prélevés dans la zone à fort de gradient de concentration, avec un pas de profondeur de l'ordre du mètre. Aucun échantillon n'a été prélevé en dessous de 80 mètres, le prélèvement à la bouteille Niskin n'étant pas considéré comme le plus adapté pour la zone profonde du lac (dégazage spontané).

Mission Metanox MX-10, février 2007

Cette quatrième mission avait pour objectif de caractériser de nouveau la zone à fort gradient du lac, entre le mixolimnion et le monimolimnion, mais en prélevant les échantillons non plus à l'aide de la bouteille Niskin, mais du préleveur à seringue d'un litre permettant à toutes les équipes impliquées dans le projet de travailler sur le même échantillon. Aucun échantillon n'a pu être prélevé en dessous de 70 mètres, car la surface gelée ne nous a pas permis d'atteindre le centre du lac, où la profondeur est maximale.

Mission Metanox MX-14, juin 2007

Les résultats obtenus pour cette dernière mission sont discutés plus en détail dans la suite de ce mémoire.

Légende :

Points rouges : données obtenues sur la ligne Garodiox ;

Points oranges : aliquots analysés sur la ligne Aresibo I.

* *Données historiques* ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999) :

Carrés bleus : données brutes ;

Losanges verts : deux données corrigées du dégazage (à 85 et 90 mètres de profondeur).

Pour l'ensemble des cinq missions menées sur le lac Pavin, les résultats obtenus en concentration en hélium dissous pour la partie supérieure du lac (entre 0 et 60 mètres de profondeur environ) sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment par une autre équipe de recherche ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999).

Nos résultats semblent également décrire assez correctement, avec une résolution spatiale toutefois plus précise du fait de la différence du nombre d'échantillons, la zone de gradient de concentration déjà mise en évidence, par cette même équipe, entre 60 et 70 mètres de profondeur. La colonne d'eau du lac Pavin, au-dessus de 70 mètres et en termes de concentrations en hélium, ne semble donc pas avoir été drastiquement modifiée depuis le milieu des années 1990 (date à laquelle ont été réalisés les derniers profils de concentration en hélium sur le lac).

Au-dessous de 70 mètres de profondeur, nous avons eu plus de difficultés à échantillonner correctement l'eau du lac, sans perdre une partie des gaz dissous du fait du dégazage spontané apparaissant lors de la remontée des échantillons en surface. Cet *effet Perrier*, bien visible, est très impressionnant et se produit dès 70 mètres, avec une violence de plus en plus marquée avec l'augmentation de la profondeur.

Au-dessous de 70 mètres de profondeur, et quelle que soit la méthode de prélèvement adoptée (par l'intermédiaire d'une bouteille Niskin, ou bien d'un préleveur à seringue), le transfert des échantillons en surface, dans des tubes en cuivre, s'avère être une opération délicate et sensible, au cours de laquelle le dégazage spontané des échantillons est très difficilement évitable, notamment au-dessous de 80 mètres.

L'intérêt du préleveur à seringue est de s'affranchir des problèmes d'étanchéité aux gaz notés lors de l'utilisation des bouteilles Niskin, et donc de limiter, voire d'annuler, les risques de dégazage de l'eau prélevée lors de la remontée à la surface. Malheureusement et malgré toutes les précautions prises lors des dernières missions ayant conduit à l'utilisation du préleveur à seringue (mise en place d'une pince régulatrice en sortie de tube en cuivre), nous n'avons pas été en mesure de contrôler efficacement le dégazage spontané lors du transfert en surface de nos échantillons, et avons été contraints d'échantillonner un mélange biphasique eau-gaz (dans une proportion frisant les 50 % de gaz en volume, à 90 mètres de profondeur !). Dans un tel contexte, nous ne pouvons pas être en mesure de certifier que les échantillons collectés en dessous de 70 mètres de profondeur soient bien représentatifs des eaux du lac, le respect de la proportion eau-gaz du mélange étant très difficile à assurer lors de la fermeture des tubes en cuivre.

Ces observations faites sur le terrain et confirmées par les résultats non reproductibles obtenus au laboratoire, soulignent la limite de la méthodologie d'échantillonnage que nous avons choisie d'adopter : dans des contextes de gaz dissous en conditions fortement sursaturées, comme cela peut être le cas au fond du lac Pavin, la méthode d'échantillonnage adoptée et reposant sur un transfert dans des tubes en cuivre en surface (c'est-à-dire quasiment à ou à pression atmosphérique), peut conduire à une perte de gaz et donc à un échantillonnage non représentatif. Ce constat est à modérer dans le cadre des sites de séquestration du dioxyde de carbone, où la constatation de l'apparition d'un dégazage spontané dans les formations aquifères voisines du site de stockage devrait suffire à alerter les exploitants... l'objectif de la méthodologie de surveillance que nous étudions étant de repérer les éventuelles fuites ayant pour origine le site de stockage, avant qu'une telle situation ne se présente.

Pour être en mesure d'échantillonner correctement les eaux du fond du lac Pavin, il sera donc nécessaire de revoir notre méthode d'échantillonnage, soit en descendant directement un tube en cuivre à la profondeur désirée, afin de réaliser un échantillonnage *in situ*, soit en améliorant notre dispositif de transfert en surface (en entretenant par exemple le dégazage, pour récupérer tous les gaz dissous sous forme gazeuse).

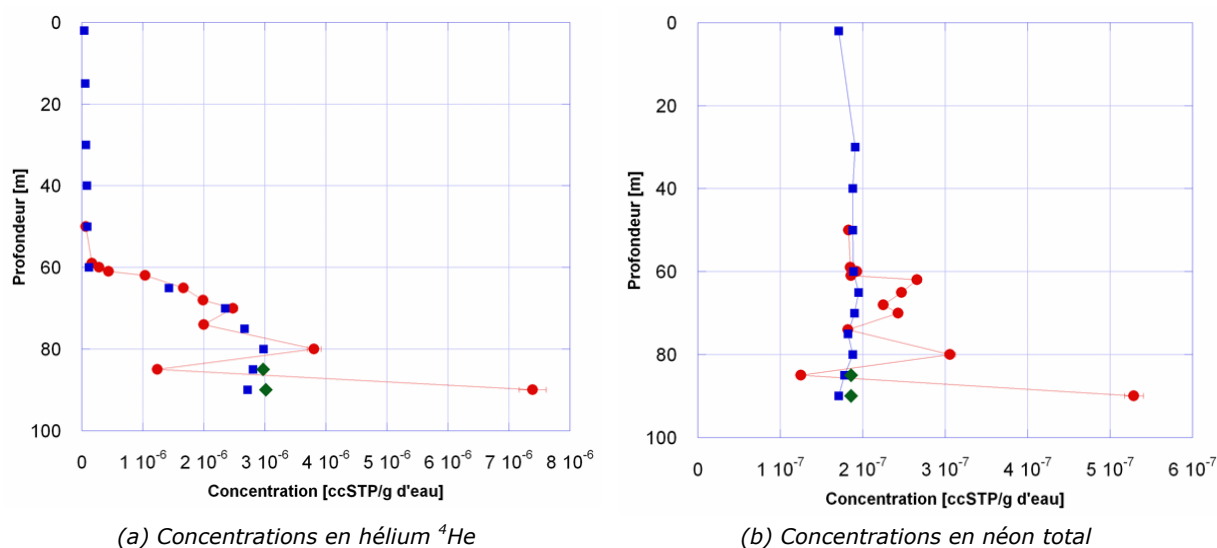
4.5.2 b Une seconde limite liée à la méthode d'analyse

Le développement du corps cryogénique de la ligne Garodiox permettant la séparation des différents gaz rares (par adsorption à très basses températures sur des grains de charbon actif) ayant pris du retard suite à des difficultés rencontrées lors de sa conception, notamment sur le choix de la nature de la résistance chauffante, et les résultats obtenus pour le néon lors de l'analyse des standards d'eau n'étant devenus satisfaisants qu'au début de l'été 2007 (suite à des modifications du système d'extraction), nous ne nous sommes intéressés à la détermination des concentrations en néon dans le lac Pavin que lors de la dernière mission, menée en juin 2007.

Malheureusement, une mauvaise utilisation du corps cryogénique a endommagé courant juin 2007 la pièce maîtresse de ce corps, l'immobilisant le temps des réparations et ne nous permettant finalement pas d'analyser nos échantillons en ayant recours à ce piège. N'étant donc pas en mesure de séparer l'hélium du néon, nous avons dû les analyser simultanément sur le spectromètre QMS de la ligne Garodiox.

Alors que les résultats en néon obtenus au-dessus de 62 mètres de profondeur sont en très bonne corrélation avec le profil obtenu dans le passé ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999), les valeurs mesurées en dessous de 62 mètres varient et s'écartent du profil nous servant de référence, sans qu'il ne soit possible d'interpréter ces variations au regard des résultats obtenus par ailleurs, par les autres équipes impliquées dans le programme de recherche sur le lac Pavin (fig. 4.10).

En effet, l'hypothèse de sources, qui par des rapports hélium ^4He sur néon ^{20}Ne caractéristiques pourraient éventuellement expliquer ces variations, n'est pas corroborée par les profils des compositions isotopiques dressés pour le carbone et l'oxygène ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) ([9] Assayag, 2006).



Légende :

Points rouges : données obtenues sur la ligne Garodiox pour la mission Metanox MX-14 ;

Carrés bleus : ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999);

Losanges verts : ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999), deux données corrigées du dégazage.

Figure 4.10 : Profils bruts de concentration en hélium et en néon (mission Metanox MX-14)

La similitude des variations observées sur les profils obtenus pour l'hélium et le néon, dans la zone profonde du lac, nous a conduit à envisager un éventuel problème lié à l'analyse. L'analyse répétée de standards d'eau nous avait en effet conduit à considérer des variations de sensibilité du spectromètre QMS au cours du temps, et également à se questionner sur la linéarité de cette

sensibilité, c'est-à-dire sur l'existence d'une relation linéaire (?) entre la quantité de gaz introduite dans le spectromètre et le signal mesuré par celui-ci.

Au regard des résultats obtenus pour le néon et partant du principe qu'un modèle de concentrations en néon à l'équilibre avec l'atmosphère même au fond du lac ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999) est plus valable physiquement que les profils de concentrations que nous avons obtenus, nous avons souhaité tester et déterminer la nature de la relation reliant la quantité de gaz introduite dans le spectromètre QMS de la ligne Garodiox, au signal mesuré par celui-ci.

Nous avons travaillé sur l'analyse répétitive d'un même volume d'air auquel nous avons ajouté une quantité connue d'hélium d'un mélange commercial à base de CO₂ et d'argon (et dépourvu de néon). L'objectif était d'augmenter progressivement, au cours des tests, la quantité d'hélium ajoutée pour atteindre les valeurs de concentration au fond du lac Pavin, sans jamais modifier la concentration en néon.

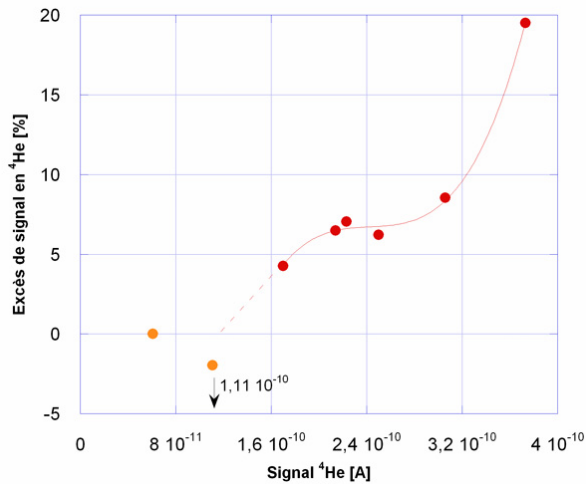
Pour chaque test, et donc pour une quantité donnée d'hélium, nous avons déterminé la variation du signal mesuré par le spectromètre en hélium et en néon (et donc de sa sensibilité pour chaque gaz), en se basant sur les deux règles suivantes :

1. la quantité de néon ne variant pas au cours des différents tests (et étant égale à celle contenue dans le volume d'air prélevé), toute variation du signal mesuré par le spectromètre en néon témoigne d'une variation de la sensibilité du spectromètre, et permet de déterminer un excès ou un manque de signal mesuré, par rapport à ce que devrait être le signal si la sensibilité n'avait pas changé.
2. la ligne Garodiox n'étant pas équipée d'un volume calibré, il nous a été impossible de déterminer précisément pour chaque test, la quantité d'hélium du mélange commercial ajoutée au volume d'air prélevé. Nous avons donc travaillé qualitativement à partir des valeurs de pression mesurées sur les jauges de la ligne. Nous sommes partis du principe que toute augmentation d'un facteur donné de la quantité ajoutée d'hélium, devait avoir pour conséquence une augmentation du même facteur du signal mesuré par le spectromètre. Dans cet esprit, tout écart entre la valeur attendue du signal et celle mesurée, permet de déterminer un excès ou un manque de signal (cette fois-ci, pour l'hélium) en fonction de la quantité introduite dans le spectromètre.

Les résultats obtenus (fig. 4.11) témoignent clairement de la variation de la sensibilité du spectromètre, aussi bien pour l'hélium que pour le néon, en fonction de la quantité d'hélium introduite.

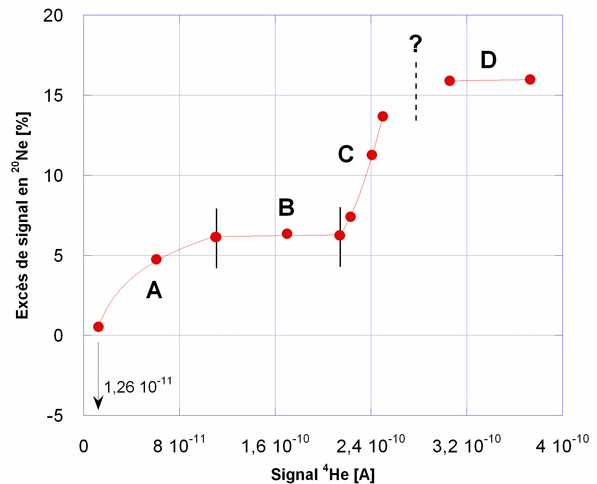
Afin d'être en mesure d'exploiter les résultats obtenus lors de ces tests et donc de corriger les valeurs de concentrations en hélium et en néon mesurées dans la colonne d'eau du lac Pavin, nous avons essayé de **modéliser** les variations observées, en respectant au mieux les jeux de données (en minimisant les degrés de liberté). Les équations que nous avons obtenues permettent de déterminer les variations de sensibilité, en dehors des points de mesure.

Pour respecter les données, la modélisation a été définie par régions pour la variation de sensibilité observée pour le néon ²⁰Ne. Le recours aux équations indiquées n'est donc bien évidemment valable que dans le domaine pour lequel ces équations ont été définies.



(a) Correction pour les mesures en hélium ^4He

$$y = 5,60 \cdot 10^{28} x^3 - 4,08 \cdot 10^{19} x^2 + 9,92 \cdot 10^9 x - 7,41 \cdot 10^{-1}$$



(b) Correction pour les mesures en néon ^{20}Ne

$$\text{A : } y = 2,61 \cdot 10^{-2} \ln(x) + 6,60 \cdot 10^{-1}$$

$$\text{B : } y = 9,70 \cdot 10^{-6} x - 6,08 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{C : } y = 2,43 \cdot 10^{19} x^2 - 9,20 \cdot 10^9 x - 9,19 \cdot 10^{-1}$$

$$\text{D : } y = 1,29 \cdot 10^{-7} x - 1,55 \cdot 10^{-1}$$

Légende :

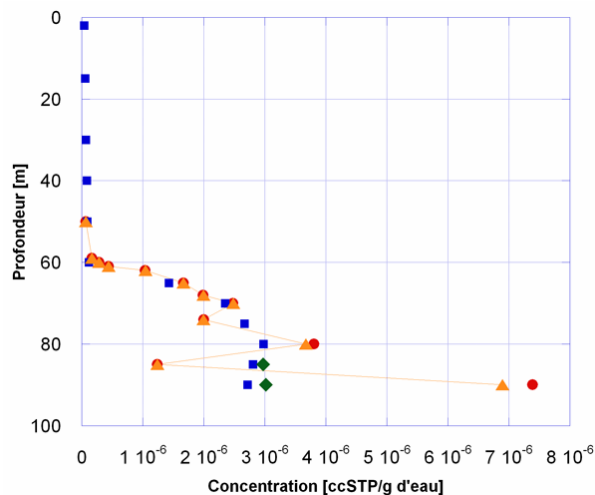
Points rouges : données obtenues sur le QMS de la ligne Garodiox lors des différents tests ;

Points oranges : données pour lesquelles l'excès d'hélium ^4He observé est nul.

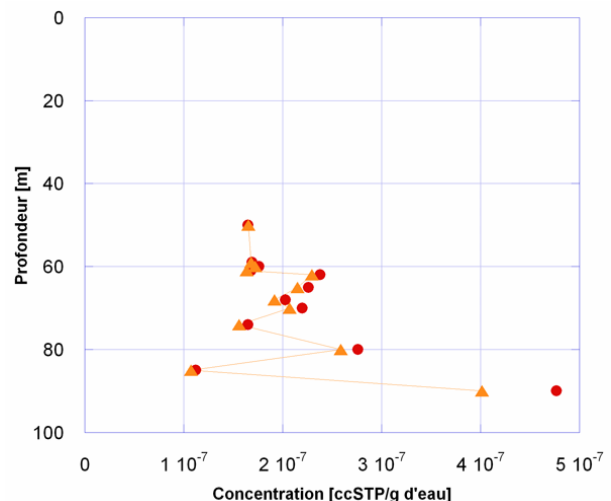
Lecture des graphiques :

Sur les axes des abscisses, sont reportées les valeurs du signal en hélium mesurées par le spectromètre (en ampères). Sur les axes des ordonnées, sont indiqués les excès de signal apparents (en hélium ^4He ou en néon ^{20}Ne). Un excès de signal de 5 % signifie que la valeur mesurée par le QMS excède de 5 % la valeur attendue (les pourcentages étant déterminés par rapport à la valeur théorique, c'est-à-dire la valeur attendue).

Figure 4.11 : Variation de la sensibilité en hélium ^4He et néon ^{20}Ne du QMS de la ligne Garodiox, en fonction de la quantité d'hélium introduite dans le spectromètre



(a) Concentrations en hélium ^4He



(b) Concentrations en néon ^{20}Ne

Légende :

Points rouges : données obtenues sur la ligne Garodiox pour la mission Metanox MX-14 ;

Triangles oranges : mêmes données corrigées de l'erreur induite par le QMS de la ligne Garodiox ;

Carrés bleus : ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999) ;

Losanges verts : ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999), deux données corrigées du dégazage.

Figure 4.12 : Profils corrigés de concentration en hélium et en néon (Mission Metanox MX-14)

La prise en compte de la variation de la sensibilité du spectromètre en fonction de la quantité d'hélium introduite, nous permet de **corriger** les profils de concentration en hélium et néon obtenus pour la mission sur le lac Pavin de juin 2007 (fig. 4.12).

Ces corrections, dont les effets sont assez réduits pour la partie supérieure du monimolimnion, ne permettent pas de corriger *suffisamment* le profil en néon que nous avons obtenu. Même corrigé, notre profil ne corrèle pas avec celui déterminé auparavant ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999) et les variations observées à partir de 62 mètres de profondeur, que nous ne parvenons donc pas à expliquer entièrement, sont toujours existantes.

Les tests que nous avons réalisés, nous ont permis de mettre en évidence que la différence que nous observons entre le profil de néon que nous avons obtenu au cours de la mission de juin 2007 et celui disponible dans la littérature, ne pouvait s'expliquer par une simple variation de la sensibilité du spectromètre QMS de la ligne Garodiox. Cette variation existe, mais elle ne suffit pas à elle seule à expliquer la différence observée.

Au regard des résultats des tests, il apparaît primordial d'utiliser le corps cryogénique de la ligne Garodiox lors de l'analyse de futurs échantillons, afin d'être en mesure de **séparer** les phases hélium et néon, de sorte que l'analyse d'une phase ne puisse pas perturber l'analyse de l'autre phase. Il peut également être envisagé de **diluer** les échantillons les plus riches, avant analyse, afin de réduire les quantités de gaz introduites et donc diminuer les effets de variation de la sensibilité du spectromètre.

4.5.3 Conclusions sur le domaine de validité

Sachant que nous ne serions pas en mesure d'utiliser le corps cryogénique de la ligne Garodiox pour la dernière étape de notre travail (présenté dans la partie suivante de ce mémoire), nous nous sommes attachés à définir un **domaine de validité** de la ligne Garodiox.

Cette définition consiste à retenir une valeur de signal mesurée par le spectromètre pour l'hélium, au-delà de laquelle et selon la méthodologie d'étude (échantillonnage + analyse) que nous avons adoptée, les résultats fournis ne sont plus représentatifs et ne peuvent donc pas être utilisés dans le cadre d'un raisonnement scientifique.

En se fondant sur les résultats obtenus avec les profils de concentration établis pour le lac Pavin, mais aussi sur les conclusions des tests que nous avons réalisés pour étudier la variation de la sensibilité du spectromètre QMS de la ligne Garodiox, nous avons pu déterminer des limites de validité pour l'étude de l'hélium et du néon (fig. 4.13 & fig. 4.14). Les valeurs indiquées ont été retenues car elles ont été déterminées expérimentalement.

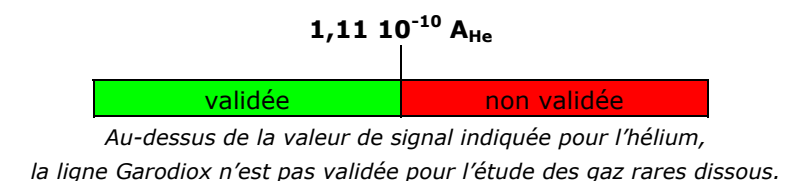


Figure 4.13 : Limite de validité de la ligne Garodiox pour l'étude de l'hélium

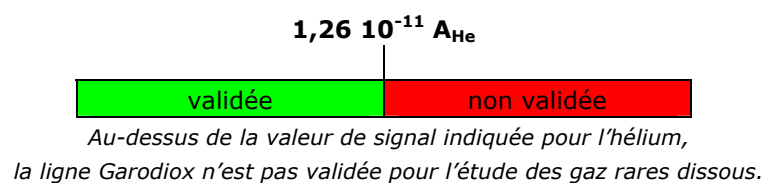


Figure 4.14 : Limite de validité de la ligne Garodiox pour l'étude du néon

Au regard des limites de validité indiquées, l'étude couplée des isotopes de l'hélium et du néon doit conduire à se limiter au domaine de validité fixé pour le **néon**.

4.6 Analyser les gaz rares dissous dans l'eau avec la ligne Garodiox

En guise de bilan à la quatrième partie de ce mémoire, nous nous proposons de présenter les **principales étapes** du protocole d'analyse permettant de déterminer, sur la ligne Garodiox, les concentrations en gaz rares dissous dans des échantillons d'eau. Nous ne nous attarderons pas sur la description précise du jeu des vannes, mais tâcherons plutôt de présenter la philosophie générale de la procédure, en précisant les principales étapes que nous avons retenues. Nous veillerons également à détailler notre démarche pour la détermination des **incertitudes**.

La définition de notre protocole est issue d'une démarche progressive, inspirée des résultats obtenus lors des premiers tests au laboratoire, mais surtout du retour de l'expérience acquise lors de l'étude du lac Pavin. Ainsi, tous les échantillons collectés sur le lac n'ont pas été exactement analysés de la même manière, selon la même démarche expérimentale, mais ils ont permis au fur et à mesure des missions de préciser ou d'améliorer certains points, en vue de la définition d'un protocole d'étude précis. Il nous a donc fallu du temps pour préciser et optimiser notre démarche, et pour parvenir à définir un protocole rigoureux, utilisable dans la suite de notre travail. La mise en place de ce protocole s'est accompagnée de sa programmation sur informatique pour un pilotage automatique des analyses.

Le protocole d'analyse des gaz rares dissous adopté sur la ligne Garodiox, peut être divisé en cinq temps principaux (sans compter l'exploitation des résultats). Pour plus de clarté, vous pouvez vous reporter au plan de la ligne disponible en annexe. Pour plus de précisions, vous êtes invités à vous reporter aux éléments techniques des parties 3 et 4 de ce mémoire. Les temps indiqués sont fournis à titre indicatif et sont optimisés pour les échantillons que nous avons collectés.

- 1^{er} temps : **Détente de l'échantillon et piégeage en amont de la vapeur d'eau**

Une fois placé sur le système EGRD, l'échantillon d'eau contenu dans un tube en cuivre peut être ouvert sur la ligne sous vide. L'échantillon va alors se **détendre** et passer en grande partie sous phase gazeuse. La phase liquide résiduelle, qui s'accumule au fond du volume d'extraction en verre Pyrex, doit être vaporisée par chauffage à l'aide par exemple d'un décapeur thermique. L'objectif est de **vaporiser** l'ensemble de l'échantillon, pour être certain d'extraire la totalité des gaz dissous.

La vaporisation de l'échantillon réalisée, il faut ensuite **piéger** la vapeur d'eau en laissant en phase gazeuse les gaz rares. Pour cela, il est nécessaire de refroidir les pièges à eau du système d'extraction. Le piégeage a d'abord lieu sur un piège principal, puis sur un autre piège (de sécurité) destiné à accroître le pouvoir de piégeage du système EGRD, avant l'introduction de la phase gazeuse résiduelle dans le volume principal de la ligne Garodiox.

Il faut compter environ 5 minutes pour l'ouverture et la vaporisation complète de l'échantillon, puis environ 15 minutes (10 + 5) pour le piégeage de la vapeur d'eau d'abord sur le piège principal, puis sur le piège de sécurité.

- 2^{ème} temps : **Purification sur les fours à mousse de titane**

En sortie du système EGRD, la phase gazeuse doit être **purifiée** des molécules réactives (dont la vapeur d'eau résiduelle, non piégée précédemment). Cette purification a lieu sur deux ensembles de fours à mousse de titane, utilisés successivement.

Une première phase de purification est réalisée sur un premier ensemble de deux fours, avec une première étape de purification de 10 minutes sur les fours chauds, puis une seconde de 10 minutes sur les fours en refroidissement.

Pour assurer la meilleure efficacité possible, une deuxième purification a ensuite lieu sur un troisième four, selon le même schéma. Afin de gagner du temps, nous avons choisi de regrouper certaines étapes : la purification sur le troisième four chaud a lieu en même

temps que la deuxième étape de la première purification (lorsque les deux premiers fours se refroidissent).

- 3^{ème} temps : **Piégeage spécifique de l'hydrogène**

Suite aux purifications sur les fours à mousse de titane, la phase gazeuse résiduelle ne contient plus que les gaz rares et de l'**hydrogène** : l'hydrogène est en effet piégé difficilement sur la mousse de titane. Pour accroître le piégeage de l'hydrogène et donc limiter les perturbations lors de l'analyse par spectrométrie de masse, nous avons mis en place un double système de **piégeage spécifique**.

Le premier piégeage est assuré par un piège chauffé puis refroidi (de nouveau pendant deux étapes de 10 minutes, la première pouvant être lancée en même temps que la dernière étape de purification sur le troisième four à mousse de titane, en refroidissement). Un second piège, maintenu à la température de la pièce, permet de renforcer les capacités de la ligne Garodiox à piéger l'hydrogène. Ce second piège n'est pas associé à un temps de purification particulier, il est par défaut ouvert sur la ligne et assure un piégeage continu de l'hydrogène résiduel tout au long du reste du protocole.

- 4^{ème} temps : **Séparation des gaz rares à l'aide du corps cryogénique**

Une fois correctement purifiée suite aux trois premiers temps, la phase gazeuse résiduelle ne contient globalement plus que les gaz rares. La quatrième et avant-dernière étape de notre protocole consiste à parvenir à **séparer** ces gaz rares, afin d'être en mesure de les analyser successivement sur le spectromètre de masse de la ligne Garodiox.

Cette séparation est réalisée par adsorption sur des grains de charbon actif refroidis par un **corps cryogénique**. L'ensemble de la phase gazeuse résiduelle est adsorbée pendant 15 minutes sur des grains de charbon actif à très basse température, puis les gaz rares sont successivement relâchés par paliers de température d'une dizaine de minutes, du gaz le plus léger (l'hélium) au gaz le plus lourd (le xénon). Les tests que nous avons réalisés sur le corps cryogénique de la ligne Garodiox ont montré que nous étions en mesure de séparer les gaz rares en **trois phases** principales : (1) l'hélium, (2) le néon et (3) l'argon, le krypton et le xénon.

Un second système plus simple de piège à charbon actif, également disponible sur la ligne Garodiox, permet d'effectuer une séparation moins poussée des gaz rares en deux groupes principaux : ceux adsorbés pendant 15 minutes sur du charbon actif à la température de l'azote liquide (argon, krypton et xénon), et ceux non adsorbés, qui restent en phase libre (hélium et néon).

Ce système plus grossier de séparation nous a été très utile alors que le corps cryogénique n'était pas encore en place sur la ligne Garodiox, ou bien qu'il était indisponible pour des raisons techniques (panne...).

- 5^{ème} temps : **Prélèvement d'aliqots et analyse par spectrométrie de masse**

Séparés, les gaz rares peuvent être successivement analysés sur le spectromètre de masse quadripolaire de la ligne Garodiox. En fait, à l'issue de chaque séparation pour un palier de température donné, les gaz rares désorbés sont directement analysés avant la poursuite de la montée en température. On réalise donc en principe trois analyses successives, pour chacune des trois phases que nous sommes en mesure de séparer à l'aide du corps cryogénique de la ligne.

Des **aliqots** (c'est-à-dire des volumes représentatifs de la phase gazeuse purifiée) peuvent être prélevés à tout moment, afin d'être en mesure de réaliser des analyses complémentaires ou d'une meilleure précision (pour l'isotopie de l'hélium par exemple) sur

d'autres spectromètres de masse, tels que les deux spectromètres des lignes Aresibo à notre disposition.

Concernant l'**exploitation des résultats d'analyse**, les spectromètres de masse fournissent des résultats en termes de signaux électriques (intensités) qu'il est nécessaire de convertir en quantités de matière (moles ou cc). Cette conversion est rendue possible par l'utilisation de **standards**, c'est-à-dire « d'échantillons » dont on connaît précisément les concentrations en gaz rares. En associant à chaque gaz rare d'un standard donné, un signal électrique fourni par l'analyse sur spectromètre de masse, il est possible de déterminer la **sensibilité** de l'installation analytique, c'est-à-dire la quantité de gaz rare correspondante à une unité de signal électrique.

Pour être parfaitement transposables à l'étude d'échantillons dont les concentrations ne sont cette fois-ci pas connues, les résultats obtenus avec les standards doivent être corrigés, ou alors l'analyse des standards doit être rigoureusement identique à celle des échantillons (reproductibilité parfaite du mode opératoire). Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi d'opter pour la deuxième solution, en privilégiant l'analyse répétée de volumes d'eau mis en équilibre avec l'atmosphère au laboratoire et dont les quantités en gaz rares dissous sont connues théoriquement grâce à des modèles reposant sur les lois de solubilité. Nous avons conditionné ces volumes d'eau (ou « standards d'eau ») dans les mêmes systèmes de tubes en cuivre que ceux dessinés pour nos échantillons.

Analysés dans les mêmes conditions que nos échantillons, les **standards d'eau** sont détendus dans les mêmes volumes et subissent les mêmes procédures de purification. La méthodologie analytique étant rigoureusement la même, les sensibilités pour chaque gaz rare déduites des standards permettent directement (à la correction de la ligne de base près) de déduire les quantités présentes dans chaque échantillon. Cette méthode éventuellement coûteuse en terme de temps consacré à la préparation des standards d'eau, permet toutefois de limiter les incertitudes de mesure pouvant provenir soit (1) d'une détermination imprécise des volumes de la ligne d'étude, si les standards et les échantillons ne sont pas détendus dans les mêmes volumes, soit (2) d'une différence dans les protocoles d'analyse, si les standards et les échantillons ne sont pas de la même nature (par exemple, utilisation de standards gazeux pour des échantillons aqueux).

L'avantage du recours à des standards d'eau est indiscutable : même sans l'utilisation du piège cryogénique, les erreurs autres que celles liées à l'analyse à proprement parler sont négligeables.

Le principal défaut d'un spectromètre de masse quadripolaire est sa stabilité. Nous avons en effet pu constater que la sensibilité de l'instrument à notre disposition variait très fréquemment, si bien qu'il était nécessaire de la réévaluer très régulièrement. La variation de la sensibilité de l'appareil d'analyse joue sur la **reproductibilité** des mesures des standards, qui à une échelle de temps supérieure à une semaine (dans notre cas) ne sont en fait plus du tout comparables. Conscients de cette limite, nous avons choisi de raisonner pour la suite de notre travail à une échelle de temps réduite, en analysant plusieurs standards d'eau par semaine. Pour chaque semaine, ces standards nous ont permis de déterminer une sensibilité moyenne de notre installation pour chaque gaz rare, ainsi qu'un intervalle de variation attribuable à l'erreur analytique. L'exploitation de nos résultats n'a donc été possible qu'hebdomadairement : les résultats de nos échantillons ne pouvant être exploités qu'à l'aide des standards analysés la même semaine.

D'un point de vue statistique, nous avons choisi d'utiliser l'**écart type** des sensibilités hebdomadaires déduites des standards d'eau, pour définir l'erreur analytique à associer à la mesure de chaque gaz rare. Le calcul des écarts types nous a permis de déterminer un intervalle de confiance pour les valeurs moyennes des sensibilités.

Pour parvenir à déterminer correctement les concentrations en gaz rares dans un échantillon, il est également primordial de contrôler la **linéarité** de l'outil, en veillant bien à ce que la différence de concentration entre les standards et un échantillon, n'induisse pas un changement de sensibilité qui fausserait les résultats (cf. 4.5.2 b : cas de l'hélium des échantillons profonds du lac Pavin).

4.7 Conclusion

Pour être en mesure d'étudier les gaz rares dissous dans des échantillons d'eau, et ainsi développer les capacités d'analyse de la ligne Garodiox, nous avons mis en place un système d'extraction en amont de la ligne : le système EGRD (Extraction des Gaz Rares Dissous).

Ce système permet d'**extraire** les gaz rares et également de **piéger** la vapeur d'eau en amont, pour limiter l'entrée d'eau dans la ligne Garodiox. Le piégeage de l'eau est réalisé au niveau de pièges en verre refroidis soit à l'azote liquide, quand seuls l'hélium et le néon sont analysés, soit à l'aide de glace carbonique, pour les analyses allant de l'hélium au xénon.

La construction de notre système d'extraction est fondée d'une part sur la synthèse bibliographique des systèmes adoptés par d'autres laboratoires dans le monde, mais aussi sur la collaboration établie avec des équipes de recherches de l'IPGP et d'autres laboratoires français, autour du projet ANR Metanox, dont le sujet d'étude est un lac de cratère volcanique : le lac Pavin.

Le lac Pavin est un **lac méromictique**, c'est-à-dire un lac dont la colonne d'eau est stratifiée en deux zones principales : une zone supérieure oxygène et une zone inférieure anoxique, qui dans le cas du lac Pavin accumule des gaz d'origine biogénique ou magmatique, tels que le dioxyde de carbone ou l'hélium. La signature en hélium ^3He établie au fond du lac Pavin témoigne de l'existence d'une **composante mantellique** dans la charge du fond du lac, comme l'avait déjà soulignée précédemment une autre équipe de recherche ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999). Cette configuration particulière du lac Pavin en fait un **analogue simple** des sites de séquestration géologique du dioxyde de carbone.

La collecte régulière d'échantillons de la colonne d'eau du lac Pavin, au cours de cinq missions de terrain, a permis de tester et d'améliorer d'une part le système d'extraction EGRD, mais aussi d'optimiser le couplage système EGRD et ligne Garodiox dans le cadre de l'analyse des gaz rares dissous dans des échantillons d'eau. La comparaison des profils en gaz rares que nous avons obtenus avec les données disponibles dans la littérature, nous a permis de **valider partiellement** notre outil d'analyse (le couplage système d'extraction EGRD et ligne Garodiox), pour l'étude des gaz rares dissous dans des échantillons d'eau.

L'étude des gaz rares dissous dans la colonne d'eau du lac Pavin a donc été capitale pour le développement du système EGRD et pour la mise au point des protocoles expérimentaux. Au cours de ce doctorat, le travail mené sur le lac Pavin aura permis d'acquérir un **savoir scientifique**, issu de la littérature et de nos propres expériences, mais aussi de valider un **savoir-faire technique**, aussi bien sur le terrain pour le prélèvement des échantillons, qu'au laboratoire, pour l'analyse sur la ligne Garodiox.

Ce long travail préparatoire nous aura permis d'être réactif et efficace sur le terrain et au laboratoire pour la dernière étape du doctorat : la collecte et l'analyse d'échantillons prélevés sur un **réservoir naturel** de dioxyde de carbone, dans le but d'illustrer la méthodologie de surveillance géochimique que nous proposons.

En effet, après une première tentative d'établissement d'une collaboration scientifique avec le site pilote de séquestration de Weyburn au Canada, collaboration qui n'a malheureusement pu aboutir à des missions de prélèvement d'échantillons sur site, nous avons eu l'opportunité d'accéder et de venir échantillonner un réservoir naturel de CO_2 mis en exploitation industrielle.

Partie 5

Contrôle de l'intégrité d'un
réservoir naturel de CO_2 à
l'aide de la géochimie des gaz
rares

5/

Contrôle de l'intégrité d'un réservoir naturel de CO₂ à l'aide de la géochimie des gaz rares

5.1 Introduction

5.2 Contexte général et historique

5.3 Choix de notre zone d'étude

5.4 Exploitation industrielle du site de Montmiral

5.5 Définition de l'utilisation du site de Montmiral dans le cadre de notre étude

5.5.1 Présentation de la démarche adoptée

5.5.2 Description du système hydrogéologique

5.6 Campagne de prélèvement des eaux

5.6.1 Localisation des points de prélèvement

5.6.2 Techniques d'échantillonnage

5.7 Résultats

5.7.1 Caractérisation du réservoir de dioxyde de carbone

5.7.2 Etude des aquifères au droit du réservoir de CO₂

5.7.2 a Définition de trois domaines hydrogéologiques d'étude

5.7.2 b Analyse des résultats obtenus

5.7.2 c Essai de traçage de la contamination constatée

5.8 Conclusion

5.1 Introduction

Les premières parties de ce mémoire ont permis de décrire les étapes préliminaires de notre travail, de la conception et la construction d'un nouvel outil analytique, à sa validation scientifique. La dernière étape de notre travail a consisté à mettre en pratique tous les enseignements acquis, notamment sur le lac Pavin, pour illustrer la faisabilité technique et l'intérêt scientifique de la méthodologie de surveillance géochimique que nous proposons de mettre en place sur les sites de séquestration du dioxyde de carbone.

En effet, nous avons montré dans les parties précédentes de ce mémoire qu'il était possible de concevoir au laboratoire, une ligne d'étude permettant l'analyse des gaz rares dissous, et avons défini grâce au travail mené sur le lac Pavin, un protocole d'échantillonnage, que nous savons a priori transposable à d'autres cas d'études. Il nous reste donc maintenant à illustrer la méthodologie de surveillance à l'aide de la géochimie des gaz rares que nous proposons.

Nous avons très rapidement pris conscience de l'intérêt de cette étape finale, synthétique et fondamentale, et avons essayé de prendre contact dès le début de ce travail de doctorat, avec des sites pilotes pour lesquels il aurait été possible de réaliser des suivis géochimiques.

Par déduction, le site qui nous a alors paru le plus pertinent et accessible était le site pilote d'injection et de séquestration de **Weyburn**, au Canada. Ce projet pilote débuté en juillet 2000 et mené dans la province du Saskatchewan (Sud du Canada) par le Petroleum Technology Research Centre (PTRC) en collaboration avec la société pétrolière EnCana, a pour objectif d'étudier la faisabilité (scientifique, technique, cyndinique⁴⁶ et économique) d'un stockage souterrain de dioxyde de carbone, dans un aquifère pétrolier en phase d'optimisation de production.

La collaboration que nous souhaitions mettre en place avec ce site pilote a été amorcée dès février 2005, par la rencontre d'un des responsables scientifiques du site. Nous avons ensuite été amenés à visiter le site en mai 2006 et à proposer un projet de recherches détaillé, courant juillet 2006.

Malgré la motivation affichée par les différents acteurs scientifiques, cette collaboration n'a pu aboutir pour des raisons de politique, internes à l'exploitant industriel.

A l'issue de cette collaboration manquée, nous nous sommes attachés à redéfinir notre besoin et à déterminer un nouveau site d'étude, qui nous a finalement été suggéré par Anne Battani de l'IFP⁴⁷, au début de l'année 2007.

Après avoir contacté l'exploitant industriel, mais aussi le BRGM⁴⁸, principal acteur scientifique des recherches menées sur ce site, nous avons décidé d'orienter nos recherches sur l'accumulation naturelle de dioxyde de carbone de Montmiral (Drôme, Sud de la France). Ce réservoir naturel de dioxyde de carbone fait actuellement l'objet de nombreux travaux de recherche en sa qualité de bon analogue des sites de séquestration anthropique de CO₂.

Les recherches bibliographiques menées sur les publications concernant les travaux sur ce site, nous ont permis d'adapter notre projet à celui-ci, et de définir un objectif principal : illustrer, dans le contexte bien précis de ce site, la méthodologie de surveillance que nous proposons. Notre objectif était donc double, car nous souhaitions (1) démontrer la faisabilité d'une telle méthode de surveillance, en précisant ses avantages et ses limites, mais aussi (2) de l'illustrer si possible, grâce à un contexte qui nous semblait plutôt favorable.

Dans cette dernière partie, nous nous attacherons donc à décrire les travaux que nous avons pu mener aussi bien sur le site de Montmiral que dans ses environs, grâce à la disponibilité de l'exploitant industriel, mais aussi des acteurs locaux dans le domaine de l'eau.

⁴⁶ c'est-à-dire en termes d'évaluation des risques.

⁴⁷ Institut Français du Pétrole

⁴⁸ Bureau des Recherches Géologiques et Minières

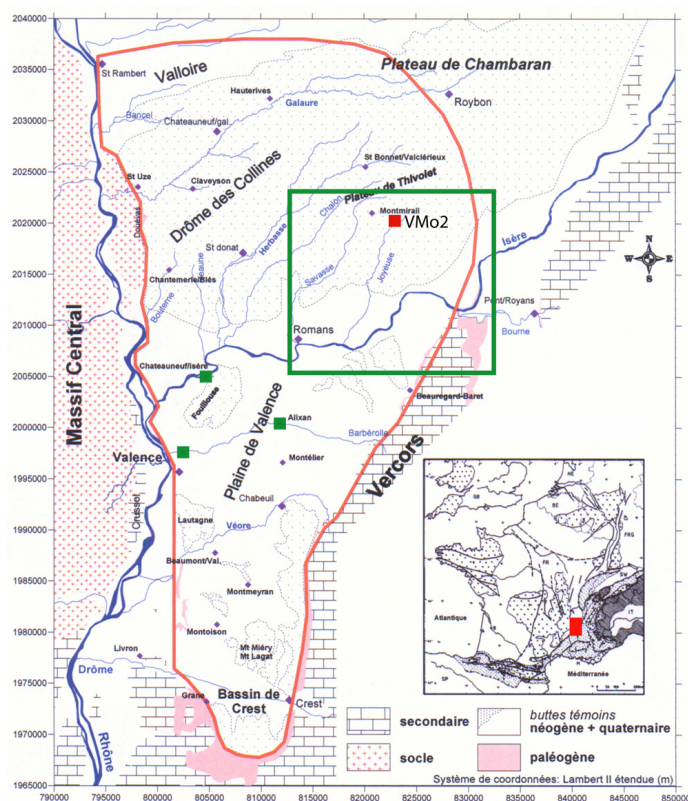
5.2 Contexte général et historique

Entre 1958 et 1962, des campagnes d'**exploration pétrolière** ont été menées par la SNPA⁴⁹ et la SPV⁵⁰ dans le bassin du Sud-Est français, s'étendant de la bordure cristalline du Massif Central à l'Ouest, à la zone alpine interne plus à l'Est.

Ces campagnes ont permis de mettre en évidence l'existence dans l'ensemble du bassin (à regret pour les pétroliers, qui pensaient découvrir de nouveaux gisements d'huile) de huit **accumulations naturelles** de dioxyde de carbone, associées en surface à des indices de présence de sources de dioxyde de carbone en profondeur : qu'il s'agisse (1) d'émergences (sources) carbo-gazeuses réparties sur les départements de la Drôme, de l'Isère et des Hautes-Alpes, ou bien (2) d'émanations gazeuses sèches (ou mofettes) au niveau du Diois et plus vers le Sud dans les Baronnies ([19] Blavoux and Dazy, 1990; [85] Pearce, Baker et al., 2003; [69] Le Nindre, Pauwels et al., 2004).

5.3 Choix de notre zone d'étude

Dans le cadre de ce travail de doctorat, nous nous sommes concentrés sur une zone de travail réduite, au Nord de la *Plaine de Valence*, en bordure Sud du plateau de Thivolet. Ce plateau constitue en partie la zone Nord du département de la Drôme nommée *Drôme des Collines* (fig. 5.1).



La limite rectangulaire verte indique notre zone d'étude, qui est complétée par trois puits prélevés hors de cette limite, en direction de Valence.
D'après ([30] de La Vaissière, 2006).

Figure 5.1 : Localisation de notre zone d'étude

⁴⁹ SNPA : Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine

⁵⁰ SPV : Société des Pétroles de Valence

Notre secteur d'étude est plus précisément situé dans la vallée très large de l'Isère entre Saint-Marcellin (département de l'Isère) et Romans-sur-Isère (département de la Drôme), où les explorations pétrolières ont conduit au creusement de sept forages⁵¹, sur les communes de Saint-Lattier (4 forages) et de Montmiral (2 forages).

Trois des forages d'exploration creusés dans ce secteur ont atteint le socle à une profondeur voisine des 2500, 3000 mètres et ont mis nettement en évidence, pour deux d'entre eux, l'existence de réserves profondes de dioxyde de carbone ([21] BRGM, 1974; [19] Blavoux and Dazy, 1990; [29] Czernichowski-Lauriol, Pauwels et al., 2003; [85] Pearce, Baker et al., 2003; [86] Pearce, Shepherd et al., 2003; [69] Le Nindre, Pauwels et al., 2004; [84] Pauwels, Gaus et al., 2007, in press).

La présentation suivante fait la synthèse des informations fournies par les références citées ci-dessus, et celles obtenues par la lecture des rapports de fin de sondage⁵² des trois forages présentés ([98] Société Nationale des Pétroles de Valence (SPV), 1957; [99] Société Nationale des Pétroles de Valence (SPV), 1959; [97] Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (SNPA) and Société Nationale des Pétroles de Valence (SPV), 1961) :

1. le **forage VMo2**, situé sur la commune de Montmiral, au Nord de notre secteur d'étude, a été foré en 1961 et a montré l'existence de traces d'hydrocarbures dans les terrains du Jurassique (Callovien, -163 Ma) vers 1700, 2200 mètres de profondeur. Ce forage a surtout révélé la présence d'importantes réserves de dioxyde de carbone (estimées pures à 97 voire 99 %) dans les couches de grès calcaires et dolomies triassiques (Rhétien, -202 Ma) et les couches les plus anciennes du Jurassique (Hettangien, -198 Ma), mais également dans les fractures du socle sous-jacent. Ces réserves de dioxyde de carbone ont été mises en évidence entre 2300 et 2500 mètres de profondeur (la profondeur maximale atteinte par le forage). La couverture des réservoirs à CO₂ est au niveau de ce forage assurée par des couches de marnes et d'argiles du Jurassique, vers 1800, 2300 mètres de profondeur.
2. le **forage SL2**, foré en 1959 et situé sur la commune de Saint-Lattier, plus au centre de notre domaine d'étude, a également mis en évidence des indices de CO₂ dans les couches les plus jeunes du Jurassique inférieur et dans les terrains du Trias, entre 2200 et 2400 mètres. Ces indices ont toutefois été moins importants que ceux relevés pour le forage VMo2.
3. le **forage SL1** a quant à lui été foré en 1956 et est situé également sur le territoire de la commune de Saint-Lattier, mais plus à proximité de l'Isère, soit un peu plus au Nord que le forage SL2. La plupart des références auxquelles nous avons pu avoir accès ne donnent aucune information sur ce puits, ou bien indiquent succinctement que ce forage n'aurait présenté aucun indice de dioxyde de carbone en profondeur lors de son creusement ([86] Pearce, Shepherd et al., 2003). En fait, à la lecture du rapport de fin

⁵¹ Dans un souci de clarté, nous essaierons de distinguer dans la suite de ce mémoire les appellations « forage » et « puits ». Nous considérerons que les forages correspondent à des ouvrages de grandes profondeurs (d'ordre kilométrique), associées à la prospection et l'industrie de types pétrolières, alors que les puits seraient des ouvrages plus superficiels (avec une profondeur de l'ordre décimétrique à hectométrique), destinés par exemple à la production d'eau potable, ou à l'irrigation.

⁵² Les **rapports de fin de sondage**, édités par la société à l'origine du forage, sont consultables librement (sans restriction de confidentialité pour les forages d'exploration) et sur rendez-vous, au Bureau d'Exploration-Production des Hydrocarbures (BEPH) de la Direction Générale de l'Energie et des Matières Premières (DGEPM) du ministère en charge de l'industrie (site Internet : <http://www.beph.net/>).

de sondage ([98] Société Nationale des Pétroles de Valence (SPV), 1957), il semblerait que ce forage ait rencontré de faibles indices de gaz en profondeur : tout d'abord dans les terrains du Jurassique, vers 2400 mètres de profondeur, où du gaz inerte composé principalement d'azote et enrichi à hauteur d'un pourcent d'argon a été produit, mais aussi également dans les terrains plus anciens du Trias, où une faible production de gaz (mais bien existante) a été mise en évidence vers 2600 mètres de profondeur. En revanche, les terrains plus profonds et le socle n'ont effectivement pas mis en évidence d'indices de gaz. La nature du gaz produit dans les terrains du Trias n'a pu être déterminée, les quantités de gaz recueillies lors du forage n'étant pas suffisamment importantes. Toutefois, au regard de ce qui a pu être noté pour les deux autres forages de la zone, il se pourrait que ce sondage ait permis de détecter deux possibles réserves de gaz, dont la nature de la plus profonde (dioxyde de carbone ?) pourrait être déduite de la corrélation des résultats obtenus pour les forages VMo2 et SL1, mais aussi de résultats en termes de corrosion des minéraux observés dans certains travaux ([86] Pearce, Shepherd et al., 2003).

Les quatre autres forages de reconnaissance non cités sont moins profonds (profondeur maximale égale à 1300 mètres), et n'ont pas permis de mettre en évidence des indices de dioxyde de carbone dans les couches géologiques qu'ils ont traversées.

Etant donnée la proximité géographique des sondages profonds décrits et étant données les corrélations relevées, à une échelle plutôt locale, sur deux des trois puits (VMo2 et SL2), nous pouvons certainement supposer l'existence d'une réserve souterraine de dioxyde de carbone, plutôt hétérogène, composée de zones plus ou moins perméables et donc caractérisée par des réservoirs plus ou moins efficaces (c'est-à-dire productifs).

La réserve maximale *apparente* de dioxyde de carbone semble être localisée à l'aplomb du forage VMo2, étant donné que c'est à ce puits que les indices de dioxyde de carbone les plus importants ont été notés lors des trois campagnes d'exploration. Cette remarque n'est bien sûr qu'indicative, et est limitée par la position géographique des forages d'exploration.

Le rapport de fin de sondage du forage VMo2 ([97] Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (SNPA) and Société Nationale des Pétroles de Valence (SPV), 1961) propose une interprétation des données recueillies sur les trois forages, en terme d'extension du réservoir de dioxyde de carbone. Selon ce document et en se positionnant au niveau du forage VMo2, le réservoir de CO₂ serait important et limité au Sud par une barrière de perméabilité, bien mise en évidence sur les forages SL1 et SL2. Une telle barrière pourrait également limiter l'extension du réservoir vers le Nord et l'Est, alors que le gisement pourrait en revanche s'étendre vers l'Ouest avec de bonnes propriétés de porosité et de perméabilité. Ainsi, alors que le forage VMo2 se situerait dans une zone très productive du réservoir de dioxyde de carbone, les forages SL1 et SL2, se situeraient plutôt aux limites de la réserve souterraine.

A l'issue des opérations de reconnaissance pétrolière, les forages SL1 et SL2 ont été abandonnés après avoir été clos, selon une procédure décrite dans les rapports de fin de sondage. Cette procédure n'est pas décrite dans le rapport concernant le forage VMo2.

5.4 Exploitation industrielle du site de Montmiral

Depuis 1991, le dioxyde de carbone stocké naturellement dans le gisement de la vallée de l'Isère est mis en production, dans un but commercial, à partir du forage VMo2. Alors que les forages SL1 et SL2 ont été classés comme secs, c'est-à-dire sans intérêt économique direct pour l'industrie pétrolière (secs au sens d'absence d'hydrocarbures en quantités exploitables), et ont donc été **abandonnés**, le forage VMo2 a été entretenu et permet encore aujourd'hui d'échantillonner du gaz en provenance de l'accumulation naturelle. Cette possibilité représente un

intérêt considérable, car il est possible d'échantillonner régulièrement le réservoir et de réaliser ainsi des **chroniques** très utiles dans les thématiques scientifiques touchant à l'étude de la faisabilité de la séquestration géologique du CO₂. Cette accessibilité a ainsi permis au BRGM, ou à l'IFP, de souligner à plusieurs reprises l'intérêt d'étudier l'accumulation naturelle de CO₂ de Montmiral, comme un analogue (bien évidemment limité) des sites de séquestration géologique (et anthropique) du dioxyde de carbone.

Cette accessibilité a notamment permis à plusieurs auteurs de s'intéresser à l'origine du dioxyde de carbone produit sur le site de Montmiral. Les teneurs en ¹³C, mesurées à l'aide du rapport $\delta^{13}\text{C PDB}^{53}$ estimé à -3,2 ‰ ([19] Blavoux and Dazy, 1990) et -2,7 ‰ ([29] Czernichowski-Lauriol, Pauwels et al., 2003; [84] Pauwels, Gaus et al., 2007, in press), semblent indiquer que le CO₂ de l'accumulation naturelle proviendrait de l'**enrichissement** en ¹³C d'un volume initial de CO₂ gazeux d'origine **magmatique** mis au contact d'un aquifère profond. La dissolution momentanée du CO₂ magmatique dans les eaux de cet aquifère aurait ainsi favorisée la dégradation de la matrice rocheuse calcaire de l'aquifère et donc l'équilibrage du gaz magmatique avec une source de CO₂ dissous, plus riche en ¹³C.

5.5 Définition de l'utilisation du site de Montmiral dans le cadre de notre étude

A défaut d'avoir pu accéder à un site pilote d'injection de dioxyde de carbone, pour y mener une véritable campagne de suivi géochimique, nous avons choisi, grâce aux conseils d'Anne Battani de l'IFP, de travailler sur le site de Montmiral.

Nous avons alors cherché à savoir de quelle manière nous pourrions adapter notre protocole méthodologique à ce site, déjà reconnu comme bon analogue et au centre du travail d'autres instituts de recherches.

5.5.1 Présentation de la démarche adoptée

Grâce à notre travail sur le site de Montmiral, nous souhaitons être en mesure de valider, ou d'invalidier, la méthodologie de surveillance des sites d'injection anthropique que nous proposons. Nous avons donc tenté d'adapter le modèle de site de séquestration, déjà proposé au début de ce mémoire, à ce site.

Après avoir contacté et rencontré l'exploitant du site industriel de production de CO₂, et s'être assuré de la possibilité d'échantillonner le gaz produit, nous avons mené un travail au téléphone, mais aussi sur le terrain, pour localiser dans un premier temps les sources de surface présentes dans le secteur d'étude que nous nous étions fixé. L'objectif était de repérer les sources les plus facilement échantillonnables, car accessibles pour les techniques d'échantillonnage que nous souhaitons adopter (les mêmes que celles mises en place sur le lac Pavin), mais aussi productrices, en termes de volume d'eau émis.

La visite sur le terrain d'une quinzaine de sources libres d'accès, nous a permis de rapidement saisir les limites de leur étude : faibles débits, tarissements saisonniers, suintements difficilement échantillonnables, localisation de la source parfois difficile (sans évacuation de l'eau, il se forme des lentilles d'eau plus ou moins importantes, masquant la source elle-même)... et nous a donc conduit à revoir rapidement l'étude que nous souhaitons mener.

⁵³ $\delta^{13}\text{C PDB} = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}) - ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{PDB}}] / ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$. PDB désigne une composition isotopique standard, adoptée internationalement. Plus la valeur de ce rapport est haute, plus l'enrichissement en ¹³C est important. Le CO₂ d'origine magmatique se caractérise par un rapport compris entre -8,0 ‰ et -4,0 ‰, alors que du CO₂ provenant de la dégradation des carbonates marins, plus riche en ¹³C, se caractérise par un rapport compris entre -4,0 ‰ et +3,0 ‰.

Après une nouvelle phase de recherches, nous avons décidé d'orienter notre travail sur la localisation des puits AEP⁵⁴ ou d'irrigation de notre secteur d'étude, et sur l'obtention des autorisations pour être en mesure d'échantillonner les eaux produites. L'avantage de cette nouvelle orientation est de privilégier l'accès à des ressources en eau plus profondes, et moins directement influencées par la météorologie ; le risque d'échantillonner une eau de source, étant d'échantillonner une eau bien trop jeune pour qu'elle ait pu être impactée par une éventuelle fuite en provenance du gisement profond de CO₂.

L'objectif est en effet de parvenir à définir des analogues des aquifères de surveillance à l'aplomb des sites de stockage, tout comme l'accumulation naturelle de CO₂ de Montmiral est un analogue aux sites pilotes de séquestration anthropique. Il serait ainsi possible de tester, dans un contexte bien précis et limité (il est très important de bien saisir les limites de cette étude, nous y reviendrons par la suite), la méthodologie de suivi de l'intégrité d'un site de stockage par la surveillance des aquifères l'encadrant.

5.5.2 Description du système hydrogéologique

L'hydrogéologie de notre zone d'étude se caractérise par deux types principaux de ressources en eaux souterraines ([30] de La Vaissière, 2006) :

1. une **ressource superficielle**, d'âge Quaternaire, formée par les alluvions de l'Isère. Ces alluvions sont issus de l'érosion du massif alpin et se retrouvent sur l'ensemble de la plaine de Valence ;
2. une **ressource plus profonde**, d'âge Miocène, qui représente la principale ressource régionale en eau souterraine de qualité. Cette réserve se présente sous la forme d'un réservoir **molassique**⁵⁵ à passées argileuses ou bien cimentées, limitant localement la continuité hydrodynamique du système aquifère.

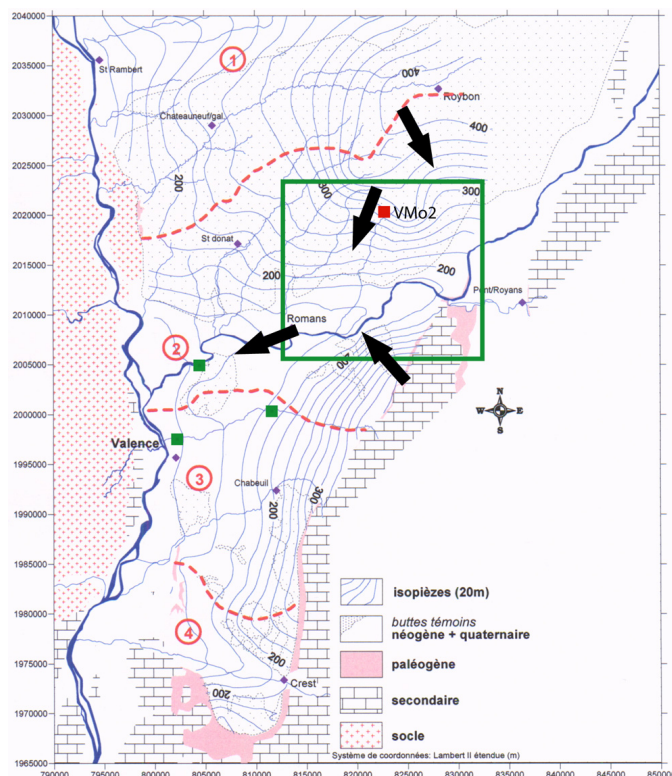
Un travail remarquable a récemment été présenté pour mieux comprendre le fonctionnement de l'aquifère molassique ([30] de La Vaissière, 2006). Ce travail nous a permis d'acquérir une meilleure vue d'ensemble du système hydrogéologique local, point capital pour la bonne interprétation de nos résultats.

Même s'il paraissait évident que le Rhône était l'exutoire final du système hydrogéologique local, la lecture du mémoire cité ci-dessus, nous a permis de mieux caractériser les sens des écoulements dans l'aquifère molassique.

Au Nord de notre secteur d'étude (en rive droite de l'Isère), les écoulements se caractérisent principalement par une direction Nord-Sud, orientée vers le Sud, alors qu'en rive gauche, les écoulements sont plutôt caractérisés par une direction Nord-Sud à NW-SE, orientée vers le Nord. L'alimentation de l'aquifère molassique est donc assurée au Nord de notre secteur d'étude, au niveau du plateau du Thivolet, mais également au Sud-Est de notre secteur, en bordure du Vercors. Le sens d'écoulement principal dans l'aquifère au niveau de notre zone d'étude est très grossièrement d'orientation NE-SW (fig. 5.2).

⁵⁴ Alimentation en Eau Potable

⁵⁵ Le terme de **molasse** désigne une formation sédimentaire détritique associée à une zone orogénique en fin de tectonisation (ici le massif alpin). Dans le secteur étudié cette formation se présente sous la forme de grès, parfois feldspathiques et argileux, à cimentation calcaire (en l'occurrence incomplète, car la formation a conservé une perméabilité correcte).



Les flèches noires indiquent les orientations principales des écoulements en bordure de notre zone d'étude.

Les limites en pointillés rouges marquent les quatre principaux bassins hydrogéologiques, locaux et vraisemblablement indépendants, identifiés par ([30] de La Vaissière, 2006).

D'après ([30] de La Vaissière, 2006).

Figure 5.2 : Carte piézométrique et sens des écoulements principaux

Les faibles concentrations en nitrates mesurées, ainsi que la stabilité des niveaux piézométriques observées depuis 30 ans, semblent témoigner que la formation aquifère d'âge Miocène a encore été très peu impactée par les activités et l'exploitation humaines. Un rapport estime la part des prélèvements anthropiques annuels égale à moins de 15 % de la valeur du rechargement moyen par les précipitations en un an. Cette part ne cesse toutefois de croître, et la volonté de préserver la ressource est nettement affichée ([32] de La Vaissière, Faure et al., 2006).

La détermination géographique de l'**âge des eaux** de l'aquifère molassique ([31] de La Vaissière, Faure et al., 2006), nous a également permis de remarquer que si les eaux étaient plutôt jeunes en bordure Nord de notre secteur d'étude (au niveau même de la commune de Montmiral), ainsi que dans la partie Sud-Est (vers le massif du Vercors), elles sont en revanche plutôt âgées sur le reste de notre secteur, et se seraient infiltrées avant les années 1950 et la forte période de libération atmosphérique de tritium⁵⁶ des années 1960.

L'étude hydrogéologique de notre secteur d'étude nous permet donc de distinguer une réserve d'eau souterraine profonde, qui pourrait être utilisée comme analogue aux aquifères de surveillance de l'intégrité des sites de séquestration de dioxyde de carbone. L'aquifère molassique décrit précédemment a en effet la particularité sur notre secteur d'étude (1) de contenir des eaux âgées, et (2) d'être *a priori* faiblement perturbé par les activités humaines. Cet aquifère présente donc l'avantage d'être en mesure de **conserver** (au moins en partie et à l'échelle du temps de

⁵⁶ Les essais nucléaires aériens « internationaux » des années 1945 à 1963, ont conduit à la libération de près de 750 kg de tritium dans l'atmosphère (le maximum d'émission ayant été atteint en 1963). Élément radioactif, la quantité de tritium décroît au cours du temps selon une loi connue et il peut donc servir d'indicateur temporel pour les périodes récentes (au même titre que le ¹⁴C par exemple, mais sur une autre échelle de temps).

résidence des eaux qu'il contient) tout signal profond qui pourrait l'impacter. Dans le cadre d'une étude cherchant à démontrer la faisabilité technique et scientifique d'une méthode de surveillance basée sur de la chimie, cet avantage est plutôt précieux...

5.6 Campagne de prélèvement des eaux

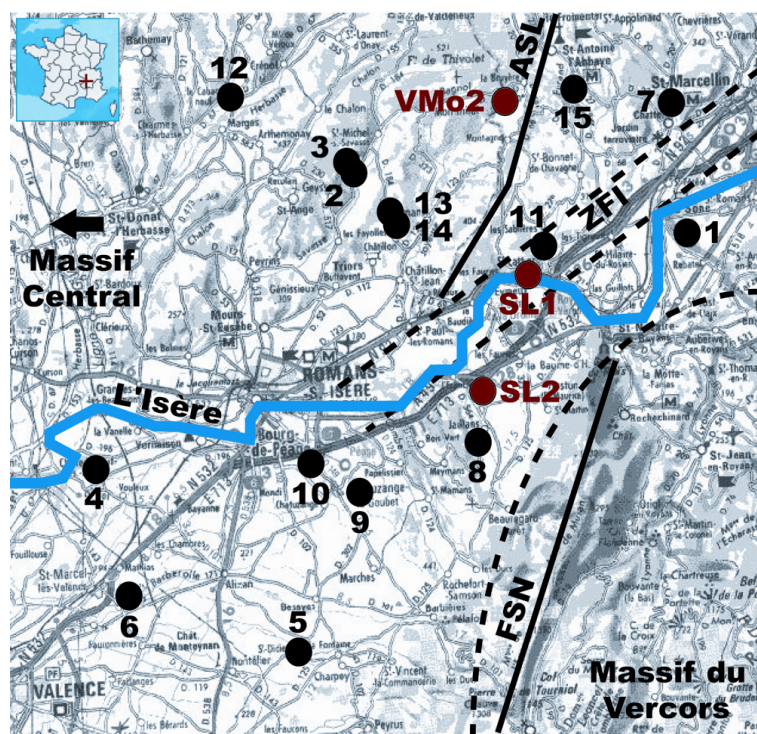
5.6.1 Localisation des points de prélèvement

La démarche que nous avons adoptée pour parvenir à localiser les points d'échantillonnage et contacter leurs propriétaires ou exploitants, a reposé sur la lecture de la carte au 1/25 000^{ème} de notre zone d'étude⁵⁷, puis sur un travail de recherche de contacts pour présenter notre démarche et demander l'autorisation d'accès aux puits.

Ce travail nous a conduit à entrer en contact avec une petite dizaine de personnes, représentant autant d'intérêts communaux, industriels, particuliers ou de syndicats des eaux⁵⁸.

Sur l'ensemble de nos contacts positifs, ce sont quinze puits que nous avons été amenés à échantillonner, treize étant associés au service de distribution d'eau potable, et deux étant dédiés à l'irrigation (fig. 5.3 & tab. 5.1).

Notre souhait était de parvenir, sur une courte période de temps, à mobiliser le maximum de puits, répartis aussi bien vers l'amont que l'aval hydrauliques du site de Montmiral. Le hasard de nos contacts téléphoniques, nous a également conduit à avoir la possibilité de venir échantillonner trois puits très en aval de notre système d'étude, vers Valence : cette possibilité nous a paru fort intéressante, car elle nous donnait l'occasion de nous éloigner du site de Montmiral et donc *a priori* de l'accumulation naturelle de CO₂. Par manque de temps, nous avons dû faire le choix de ne pas chercher à multiplier cette orientation et de nous limiter, à regrets, à ces trois puits (n°4, 5 et 6).



Cette carte est traversée d'Est en Ouest par l'Isère. Pour repère, la ville de Valence se situe dans le coin Sud-Ouest de la carte.

Légende :

Les trois forages d'exploration pétrolière de la zone d'étude, ayant atteint le socle, sont indiqués par les points rouges. Les quinze puits d'échantillonnage des eaux souterraines sont signalés par des points noirs.

Les principaux accidents géologiques pouvant favoriser les circulations de fluides entre les différents niveaux géologiques sont indiqués en noirs :

ASL : Anticinal de Saint-Lattier
FSN : Faille de Saint-Nazaire
ZFI : Zone Faillée de l'Isère

Figure 5.3 : Carte de localisation des sites d'échantillonnage des eaux souterraines

⁵⁷ Feuille de Romans-sur-Isère : carte topographique IGN au 1/25 000^{ème}, série bleue n°3135 O.

⁵⁸ Un **Syndicat des Eaux** (SE) assume, au nom des communes adhérentes, la responsabilité du service public de l'eau.

N°	Nom et nature	Propriétaire ou gestionnaire	Prof. [m NGF] ⁽¹⁾	Commune	Numéro national
1	Les Chirouses Captage AEP ⁽²⁾	SE ⁽³⁾ de Saint-Romans	192	Saint-Romans	07953X0006/S
2	Rivoiron 1 Irrigation	Ferme de Rivoiron	266	Saint-Michel-sur-Savasse	-
3	Rivoiron 2 Irrigation		216,5		-
4	Les Deveys Captage AEP	SE de la Plaine de Valence	50	Châteauneuf-sur-Isère	07948X0044/F1
5	Saint-Didier Captage AEP		100	Charpey	08191X0006/S1
6	Les Petits Eynards Captage AEP		-19	Alixan	08184X0088/P
7	La Scie Captage AEP	SAUR ⁽⁴⁾ Saint-Marcellin	279	Chevrières	-
8	Jaillans Captage AEP	SE de Rochefort-Samson	2	Jaillans	07956X0152/F1
9	Le Pinet Captage AEP		-15	Chatuzange-le-Goubet	-
10	Pont des Seigneurs Captage AEP		-122	Bourg-de-Péage	07955X0095/S
11	Les Sablières Captage AEP	Mairie	103	Saint-Lattier	07952X0016/F
12	Le Cabaret Neuf Captage AEP	SE de l'Herbasse	107	Charmes-sur-l'Herbasse	07951X0002/F1
13	Les Guilhomonts Captage AEP		60 ⁽⁵⁾	Châtillon-Saint-Jean	-
14	Aygala Captage AEP		-38		07952X0027/F
15	Pont du Bateau Captage AEP	Mairie	184	Saint-Antoine-l'Abbaye	07953X0009/F

Notes :

⁽¹⁾ : Profondeur du puits. La **côte NGF** (Nivellement Général de la France) donne l'altitude d'un point par rapport au niveau de la mer (niveau 0), fixé à Marseille pour la France métropolitaine (à l'exclusion de la Corse). Un point associé à une côte négative se situe donc sous le niveau de la mer. L'utilisation de cette notation permet de tenir compte de la correction à appliquer entre deux puits qui n'ont pas été forés à partir de terrains à la même altitude.

⁽²⁾ : Alimentation en Eau Potable.

⁽³⁾ : Syndicat des Eaux.

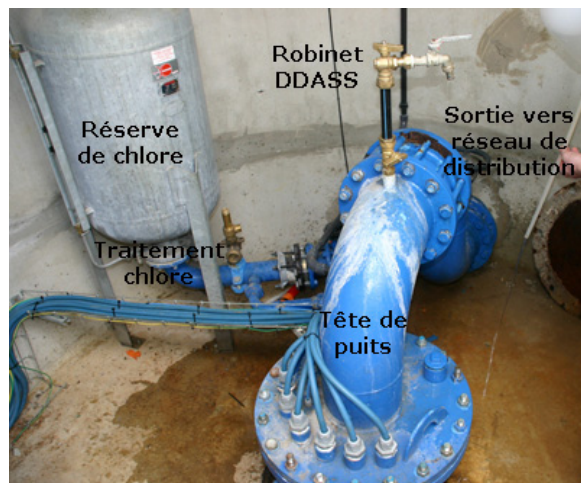
⁽⁴⁾ : Groupe privé, spécialisé dans la gestion déléguée de services pour les collectivités locales, dans les domaines de l'eau et de la propreté.

⁽⁵⁾ : Valeur fournie à titre indicatif. Cette valeur obtenue auprès du gestionnaire, n'a pu être confirmée à l'aide d'autres sources. Des écarts entre les valeurs fournies par les gestionnaires et celles indiquées soit en ligne (base de données ADES ; plus d'informations sur cette base, dans la suite du mémoire), soit dans d'autres travaux ([30] de La Vaissière, 2006) ont parfois été constatées pour les autres puits, et nous ont donc conduit à être prudents sur l'utilisation des données indiquées par les gestionnaires.

Tableau 5.1 : Synthèse des échantillons d'eaux souterraines prélevés

5.6.2 Techniques d'échantillonnage

L'échantillonnage des puits AEP a été contraint par l'équipement de ces puits, rendant toute intervention impossible hormis sur le robinet de prélèvement prévu pour la DDASS⁵⁹. Seuls les deux puits d'irrigation, non dédiés à la distribution d'eau potable et sortant donc de ce cadre législatif, ont pu être prélevés directement en tête de puits, sans toutefois que le matériel utilisé diffère de celui retenu pour les treize autres puits (par souci de reproductibilité du mode opératoire) (fig. 5.4).



(a) Tête de puits connectée au réseau de distribution d'eau potable (puits n°14)



(b) Tête de puits libre, non connectée au circuit d'irrigation au moment du prélèvement (puits n°3)

Photographies : (a) et (b) Fabien Guillon

Figure 5.4 : Equipements de surface des têtes de deux puits échantillonnés

Pour chacun des puits, trois échantillons ont été collectés :

1. deux tubes Exetainer en verre, d'un volume unitaire de 12 mL, ont été collectés pour (1) l'analyse des éléments chimiques majeurs⁶⁰, ainsi que pour (2) la détermination des teneurs en ¹³C et ¹⁸O (rapports $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$).

Les teneurs en ¹³C, pour le *carbone inorganique*, ont été déterminées par Pierre Agrinier ([9] Assayag, 2006; [11] Assayag, Rivé et al., 2006). Les analyses chimiques pour les éléments majeurs et la détermination des teneurs en ¹⁸O n'ont pas encore été réalisées.

Le mode d'échantillonnage adopté a été identique pour chaque puits. Il a consisté à isoler dans un premier contenant, un petit volume d'eau en sortie de robinet (ou bien en tête de puits pour les puits d'irrigation), puis d'en faire transiter une partie dans une seringue pour filtration à 2 μm . Le volume filtré a ensuite été prélevé dans les tubes Exetainer.

2. pour l'analyse des gaz rares dissous, un seul tube en cuivre scellé mécaniquement a pu être collecté pour chaque puits, selon la méthode d'échantillonnage développée sur le lac Pavin.

Pour simplifier la procédure, alléger le matériel à transporter, et pouvoir réagir rapidement devant les différents types de robinets que nous allions être amenés à utiliser (et n'étant pas standardisés), nous avons choisi de ne pas connecter le système d'échantillonnage par tube en cuivre directement en sortie de robinet (ou bien de tête de puits). Nous avons en

⁵⁹ La **Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales** (DDASS) est une autorité publique réalisant régulièrement des contrôles sanitaires et de qualité des eaux sur les ouvrages AEP. Les résultats des analyses menées sont publics. Ils doivent être affichés en mairie et sont également disponibles en ligne.

⁶⁰ A savoir : HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

revanche rempli dans un premiers temps un contenant d'un volume de plusieurs litres, que nous avons ensuite connecté à notre système d'échantillonnage constitué d'un circuit de tubes en plastique relié à un tube en cuivre prêt à être scellé à l'aide de deux mâchoires mécaniques (ce contenant en plastique joue le rôle de la bouteille Niskin, ou même du préleveur à seringue, qui ont pu être utilisés sur le lac Pavin).

Une telle procédure nous conduit à accepter un éventuel équilibrage de l'échantillon au moment du transfert au contact de l'atmosphère. Toutefois, étant donné que nous pouvions supposer que le contenu en gaz rares dissous dans les eaux échantillonnées était plutôt faible (le secteur d'étude n'étant pas connu pour ses sources gazeuses) et qu'en dehors de tout contexte de sursaturation, les cinétiques d'équilibrage sont lentes, nous avons choisi de procéder de cette façon, en prenant garde à ne pas trop agiter l'eau lors de son prélèvement (par régulation du débit de sortie au robinet notamment).

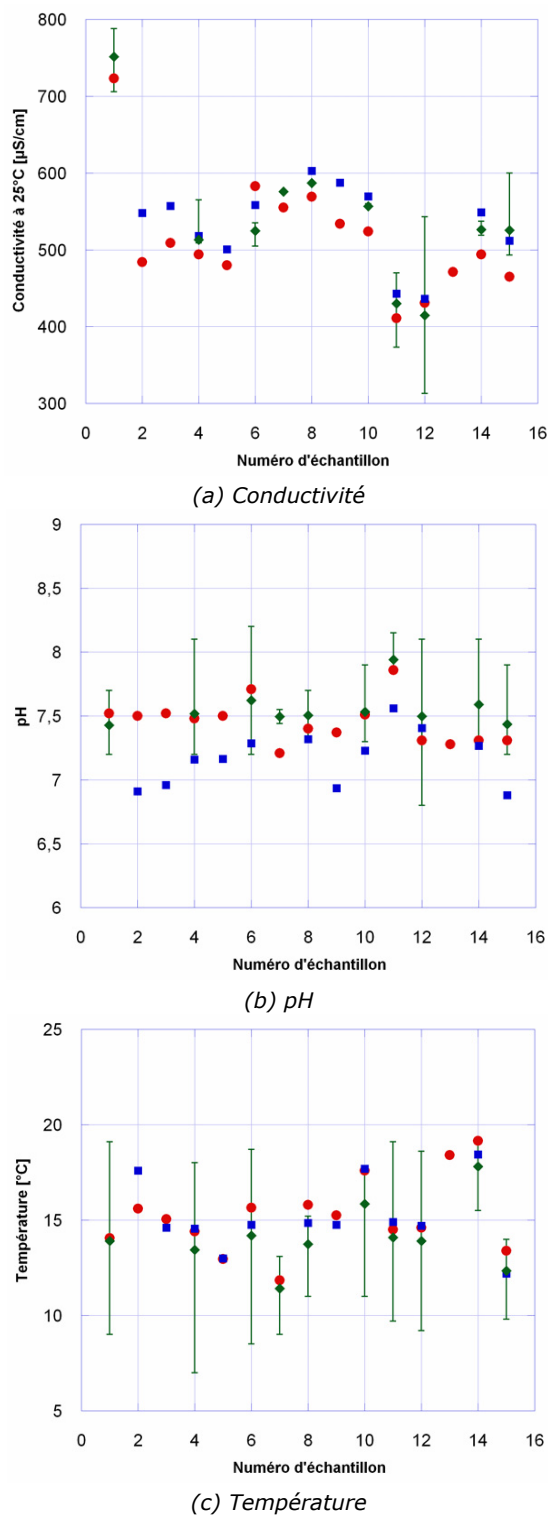
Avant chaque échantillonnage, nous nous sommes assurés que notre point de prélèvement était placé avant tout dispositif de traitement (au chlore par exemple) et que le puits était bien équipé d'une pompe submersible, non aspirante, afin de limiter au maximum les risques de contamination par du gaz atmosphérique, comme nous avons déjà eu l'occasion d'en parler dans la partie précédente de ce mémoire.

Nous avons également veillé à laisser un certain temps d'attente entre le moment de la mise en route du système de production et le début de notre échantillonnage, afin d'être certain que l'eau que nous allions prélever correspondait bien à de l'eau **représentative** de la formation aquifère échantillonnée (un séjour prolongé dans le puits à l'arrêt pouvant conduire à des phénomènes d'échanges avec l'atmosphère). La pratique hydrogéologique veut qu'un puits soit purgé 3 à 5 fois son volume, avant tout échantillonnage. Les alimentations AEP tournant en continu pour la plus grande majorité, nous nous sommes contentés, avant l'échantillonnage, d'ouvrir le robinet de prélèvement et d'attendre au minimum une minute pour le purger (le robinet et la tuyauterie associée constituant alors a priori le seul **bras mort** du système). Dans le cas de systèmes à l'arrêt, tels que les puits d'irrigation (qui à l'époque du prélèvement était à l'arrêt depuis l'hiver) ou bien de captages AEP de secours (utilisés seulement lorsque la demande dépasse l'offre du réseau primaire habituel, en été par exemple), nous avons cherché à optimiser ce temps d'attente, entre une purge efficace et une dépense d'eau réduite au mieux : les sites de prélèvement n'étant soit pas équipés d'une évacuation adéquate et adaptée à un long temps de purge, ou bien étant reliés à un compteur particulier.

De retour au laboratoire, il est possible de vérifier que les échantillons collectés représentent bien l'eau des formations prélevées. En effet, en comparant les valeurs de conductivité, pH et température mesurées à celles publiées dans d'autres travaux ([30] de La Vaissière, 2006), ou bien fournies en ligne, sur la base de données ADES⁶¹, il est possible de vérifier que les propriétés des eaux échantillonnées sont proches de celles obtenues précédemment, ou bien qu'elles sont bien incluses (ou voisines) de l'intervalle de variation défini par les différents prélèvements effectués régulièrement par la DDASS.

La cohérence des valeurs de conductivité, pH et température, que nous avons pu mesurer sur le terrain, lors de notre mission d'échantillonnage, avec celles disponibles dans les différentes sources d'informations à notre disposition, semble globalement valider notre échantillonnage : les eaux que nous avons été amenés à échantillonner sont bien représentatives des formations souterraines et n'ont donc pas été a priori modifiées au cours d'un séjour prolongé au contact de l'atmosphère, dans le réseau du puits, ou bien en surface (fig. 5.5).

⁶¹ Accès aux Données des Eaux Souterraines. Base de données en ligne, gérée par le BRGM et accessible gratuitement (<http://www.ades.eaufrance.fr/>). Cette base regroupe notamment les résultats des mesures effectuées régulièrement par la DDASS.



Légende :

Points rouges : données acquises dans le cadre de ce travail de thèse ;

Carrés bleus : ([30] de La Vaissière, 2006) ;

Losanges verts : base de données ADES, avec illustration de l'intervalle de variation des valeurs enregistré au cours des différentes campagnes de mesure. Les puits ayant de faibles intervalles de variation, correspondent principalement à des puits ayant fait l'objet d'un suivi réduit (ou bien d'une publication incomplète en ligne).

Figure 5.5 : Vérification de la représentativité des échantillons d'eau, à l'aide des valeurs mesurées en conductivité, pH et température

Les échantillons collectés ont été analysés dans les laboratoires de l'IPGP pour les tubes Extainer, et sur la **ligne Garodiox** (en utilisant le système EGRD) pour les échantillons de gaz rares dissous.

Pour les gaz rares, dans un nouveau souci d'efficacité et de gain de temps, le corps cryogénique de la ligne Garodiox ayant dû être déconnecté de la ligne, suite à une mauvaise opération, nous nous sommes concentrés sur l'étude seule de l'hélium et du néon.

5.7 Résultats

L'objectif de notre investissement sur le site de Montmiral, dans le cadre de ce travail de doctorat, a été fondé sur la volonté de parvenir à étudier la faisabilité scientifique, sur le terrain comme au laboratoire, de la méthodologie de surveillance géochimique que nous proposons. A ce stade de notre travail, nous avons considéré la partie technique comme validée, et la faisabilité technique de cette étude en grande partie démontrée.

5.7.1 Caractérisation du réservoir de dioxyde de carbone

La première étape de notre travail a été de parvenir à caractériser au mieux le réservoir de dioxyde de carbone au droit de notre zone d'étude. Il est en effet primordial de parvenir à définir le signal potentiellement à l'origine de fuites dans les formations aquifères supérieures.

Nous avons déjà démontré que ce réservoir n'était pas homogène sur l'ensemble de notre zone d'étude, et plus particulièrement au niveau des trois forages VMo2, SL1 et SL2. La meilleure démarche consisterait donc à échantillonner les phases gazeuses produites au niveau de ces trois forages et à les analyser. Toutefois, alors que le puits VMo2 est toujours entretenu et en production, les puits SL1 et SL2 ont été **abandonnés** et fermés à l'issue des campagnes d'exploration. Dans leurs états actuels, ces deux forages ne sont donc plus accessibles et ne peuvent donc être le lieu de campagnes d'échantillonnage.

La limitation du nombre de forages (un seul !) permettant de caractériser le réservoir pourrait paraître réductrice, mais dans l'attente de la mise en place d'un véritable site pilote d'injection et de stockage de dioxyde de carbone, en France, le site de Montmiral apparaît comme une très bonne alternative, un bon analogue, car il est au moins possible de caractériser en un point le gaz profond.

Après avoir effectué, en compagnie de l'exploitant, une première visite du site de production du forage VMo2 en février 2007, nous sommes retournés sur place, fin mai 2007, afin d'échantillonner le gaz produit sur le site.

Le gaz produit à la sortie du forage est **humide** : il contient une phase liquide, constituée en partie de saumure. La première étape du process industriel permet d'isoler cette phase liquide au niveau d'un séparateur physique gravitaire, conduisant à la production d'un gaz sec et d'une phase liquide résiduelle constituée d'eau et de paraffines⁶². Le gaz sec est ensuite purifié pour produire du dioxyde de carbone liquide de haute pureté et commercialisable. La phase liquide résiduelle est quant à elle recueillie et traitée pour séparer la phase eau des paraffines. La qualité de l'eau ainsi isolée est contrôlée, avant sa récupération et son transport vers une centrale d'épuration.

Assistés par mesure de sécurité, d'un technicien travaillant sur le site d'exploitation, nous avons pu recueillir des échantillons de gaz sec, que nous avons analysés sur la ligne Garodiox, avec le système DIG⁶³ (tab. 5.2). Les échantillons d'eau de la phase liquide produite en sortie du séparateur n'ont pas été analysés, car dans sa configuration actuelle, la ligne Garodiox ne permet pas de purifier efficacement (et sans conséquence sur la qualité des analyses suivantes) les paraffines. Nous n'avons également pas jugé pertinent d'étudier la phase eau purifiée avant son

⁶² Les **paraffines** sont des mélanges d'alcanes (hydrocarbures linéaires saturés) de 16 à 24 carbones. Ce sont des composés visqueux ou cireux, très stables.

⁶³ Système de Détente et d'Introduction des Gaz de la ligne Garodiox.

transport en centrale d'épuration, car au cours du traitement de purification, cette eau subit une décompression de 70 bar (pression du séparateur) à la pression atmosphérique, conduisant à la perte de la majorité des gaz dissous qui n'auraient pas déjà été isolés dans la phase gaz du séparateur.

Montmiral (gaz sec)	⁴He	301 ± 29 ppmv ⁽¹⁾	R/Ra ⁽²⁾	0,75 ± 0,12
	⁴He/²⁰Ne ⁽³⁾	364 ± 48	⁴He/²²Ne ⁽³⁾	3259 ± 537
Air sec ⁽⁴⁾	⁴He	5,24 ppmv	R/Ra	1
	⁴He/²⁰Ne	0,32	⁴He/²²Ne	3,12

Source : Les résultats obtenus ont été déterminés sur le QMS de la ligne Garodiox et ont été confirmés et complétés (pour l'obtention du rapport R/Ra) par l'analyse d'aliqots sur la ligne Aresibo I.

Notes :

⁽¹⁾ : La notation *ppmv* désigne une abondance volumique. L'hélium représente donc environ 0,03 % du volume du gaz sec produit sur le site de Montmiral.

⁽²⁾ : R/Ra correspond au rapport $^3\text{He}/^4\text{He}|_{\text{mesuré}}$ sur $^3\text{He}/^4\text{He}|_{\text{atmosphérique}}$, ce dernier (constant) valant $1,384 \cdot 10^{-6}$ ([26] Clarke, Jenkins et al., 1976). La valeur du rapport R/Ra mesurée pour le gaz sec du site de Montmiral (< 1) témoigne d'une origine complexe, associant apport mantellique et contamination d'origine crustale.

⁽³⁾ : Les valeurs indiquées pour ces rapports ne sont fournies qu'à titre indicatif, et doivent être considérées avec un esprit critique. Ces valeurs mettent en évidence que le réservoir de dioxyde de carbone est plutôt relativement pauvre en néon, mais soulignent surtout le fait qu'il est nécessaire d'être particulièrement prudent lors des phases d'échantillonnage, afin d'éviter tout risque de contamination de l'échantillon par du néon atmosphérique. Toutefois, l'échantillonnage du gaz sec s'effectuant sous une pression de sortie d'environ 70 bar, les risques d'entrée de néon atmosphérique dans l'échantillon (et donc de diminution des rapports hélium sur néon par rapport à ce qu'ils sont réellement dans le réservoir) sont plutôt réduits.

⁽⁴⁾ : Données théoriques pour un air sec, d'hygrométrie relative nulle ([107] Verniani, 1966; [83] Ozima and Podosek, 1983).

Tableau 5.2 : Caractérisation par les gaz rares, du gaz sec produit sur le site de Montmiral.

Les analyses réalisées sur le gaz sec produit en surface, sur le site de Montmiral, permettent de caractériser en termes d'hélium et de néon le signal du gaz profond. Notre donnée en hélium est cohérente avec deux données récemment publiées ([84] Pauwels, Gaus et al., 2007, in press).

L'analyse du gaz produit est primordiale dans le cadre de notre étude, car elle nous permet de confirmer que l'hélium peut être utilisé comme **traceur** du gaz profond : toute fuite de gaz profond dans les formations superficielles, s'accompagnera d'un signal en hélium caractéristique et décrit grâce aux mesures que nous avons réalisées.

Une première limite à cette démarche apparaît immédiatement. Il est en effet nécessaire d'être sûr, qu'à l'échelle de notre zone d'étude, il n'existe pas d'autres sources d'hélium répondant aux mêmes caractéristiques géochimiques. Malheureusement, au regard du manque d'informations (et des possibilités d'échantillonnage) dont nous disposons, nous ne pouvons exclure l'existence d'autres sources possibles d'hélium au droit de notre zone d'étude (par exemple le réservoir de gaz inerte, mis en évidence à environ 2400 mètres de profondeur sur le forage SL1).

Pour être dans la possibilité de bien contraindre géochimiquement un réservoir de gaz à surveiller, il apparaît donc nécessaire de maîtriser la géochimie du site dans sa globalité, afin d'être en mesure de déterminer sans hésitation le signal du gaz profond et donc de pouvoir témoigner de possibles fuites de gaz dans les formations géologiques voisines du réservoir.

5.7.2 Etude des aquifères au droit du réservoir de CO₂

Avant d'analyser les échantillons d'eau collectés sur le terrain, lors de notre mission d'avril 2007, nous avons souhaité identifier l'origine de ces échantillons, et caractériser leur provenance en terme d'hydrogéologie. En effet, au regard de l'organisation du système hydrogéologique à l'aplomb de notre zone d'étude, nous avons déjà été amenés à différencier deux principales

ressources en eau : l'une superficielle, d'âge Quaternaire, l'autre plus profonde et donc moins directement influencée par la surface (précipitations, activités anthropiques...), d'âge Miocène.

5.7.2 a Définition de trois domaines hydrogéologiques d'étude

Grâce aux informations que nous avons obtenues auprès des exploitants, en ligne sur Internet, ou encore dans les travaux publiés à notre disposition ([30] de La Vaissière, 2006), il nous a été possible (par recoupage des informations disponibles) de définir trois **domaines hydrogéologiques** distincts, associés chacun à un certain nombre d'échantillons que nous avons pu prélever. Ces trois domaines peuvent être décrits par des caractéristiques spécifiques, présentées dans le tableau suivant (tab. 5.3).

Dans la suite de ce mémoire, nous utiliserons avec beaucoup de prudence la valeur de **profondeur** indiquée pour un puits. En effet, cette valeur peut ne pas indiquer la profondeur à laquelle l'eau est produite, d'une part car les puits sont souvent plus profonds que la zone de production visée, et que d'autre part les zones de production (ou crépines) ne sont pas localisées en un point précis du puits, mais s'étendent sur une hauteur atteignant très souvent plusieurs dizaines mètres, voire pour certains puits, la centaine de mètres ([30] de La Vaissière, 2006). Prélever de l'eau en tête de puits revient donc le plus souvent à intégrer l'échantillon sur plusieurs dizaines de mètres de profondeur !

La seule information véritablement pertinente qui peut être recueillie grâce aux données de profondeur des puits, est la distinction qui peut être faite entre des ouvrages peu profonds, ne recueillant que des eaux superficielles, et des ouvrages plus importants, produisant de manière plus ou moins sélective des eaux profondes.

Domaine hydrogéologique	Caractéristiques	Puits échantillonnés associés
Eaux superficielles (ES)	Eaux jeunes, prélevées dans des nappes d'âge Quaternaire, au droit et pour certains puits à l'amont de notre zone d'étude. Ces eaux sont associées à des temps de transferts courts, ou bien correspondent à des recharges récentes. Elles n'ont donc pas a priori le temps d'être impactées par une éventuelle fuite en provenance du réservoir de CO ₂ .	2 – Rivoiron 1 3 – Rivoiron 2 7 – La Scie 15 – Pont du Bateau
Eaux profondes (EP)	Eaux plus âgées, associées à des temps de recharge plus anciens, et prélevées au niveau de puits plus profonds. Ces eaux appartiennent à l'aquifère Miocène, l'aquifère accessible le plus profond, et formation potentiellement la plus susceptible d'être impactée par une fuite en provenance du réservoir de CO ₂ .	1 – Les Chirouses 8 – Jaillans 9 – Le Pinet 10 – Pont des Seigneurs 11 – Les Sablières 12 – Le Cabaret Neuf 13 – Les Guilhomonts 14 – Aygala
Plaine de Valence (PV)	Eaux prélevées sur des puits en bordure et à l'aval hydraulique de notre zone d'étude. Ces eaux ne seraient a priori pas directement impactées par d'éventuelles fuites en provenance du réservoir de gaz profond, mais pourraient éventuellement intégrer les signaux des fuites s'étant manifestées plus en amont, et ayant été diluées dans l'ensemble du volume des eaux souterraines.	4 – Les Deveys 5 – Saint-Didier 6 – Les Petits Eynards

Tableau 5.3 : Les trois domaines hydrogéologiques d'étude retenus dans le cadre de notre travail

5.7.2 b Analyse des résultats obtenus

L'analyse des différents échantillons prélevés a été réalisée au cours de l'été 2007. Les résultats ont ensuite été regroupés et interprétés, en prenant en compte l'origine de l'échantillon, et notamment le domaine hydrogéologique auquel est associé le puits où a été prélevé chacun de nos quinze échantillons.

L'ensemble des résultats obtenus est détaillé en annexe.

(i) Est-il possible de distinguer un apport de CO₂ ?

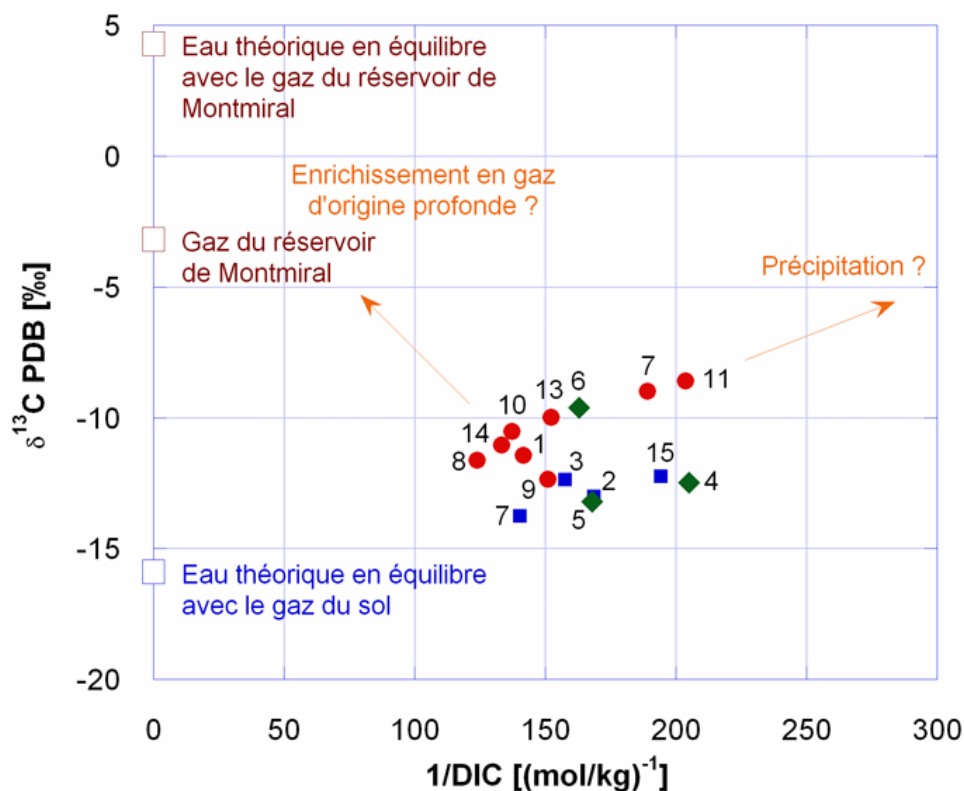
La recherche d'une anomalie en dioxyde de carbone dans les échantillons prélevés a été notre première démarche.

Une anomalie en dioxyde de carbone pourrait correspondre à une perturbation d'origine profonde qui pourrait se manifester dans les aquifères de surface, soit par fuite de gaz profond, soit par une arrivée d'eau mise en équilibre avec le gaz profond. Nous allons voir qu'en fonction de la nature de cette perturbation, le signal attendu n'est pas le même.

Grâce aux documentations auxquelles nous avons pu avoir accès, nous savons que le CO₂ du réservoir profond se caractérise dans le forage VMO2 par une très grande pureté, voisine des 98 % ([97] Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (SNPA) and Société Nationale des Pétroles de Valence (SPV), 1961) et par un $\delta^{13}\text{C}$ PDB de l'ordre de -3,2 ‰ ([19] Blavoux and Dazy, 1990). Ainsi, une eau théorique, tamponnée à pH 7 environ (pour rester dans les conditions des aquifères que nous avons échantillonnés) et en équilibre avec le gaz de ce réservoir présenterait donc une grande quantité de dioxyde de carbone inorganique dissous (forte valeur de DIC) et un $\delta^{13}\text{C}$ PDB de l'ordre de +4 ‰⁶⁴.

Partant de ce constat, nous avons pu construire un graphique donnant la valeur du $\delta^{13}\text{C}$ PDB mesurée pour chacun des échantillons, en fonction de l'inverse de la quantité de dioxyde de carbone inorganique dissous (DIC) (fig. 5.6).

⁶⁴ A pH 7, le dioxyde de carbone dissous est présent majoritairement dans l'eau sous forme d'ions hydrogénocarbonates (HCO₃⁻). Lors de la dissolution de CO₂ gazeux dans de l'eau à pH 7, le rapport $\delta^{13}\text{C}$ se voit fractionner de +6,83 ‰ très exactement (à 25°C) : dans ces conditions, la dissolution entraîne un enrichissement en ¹³C.



Légende :

Les numéros indiqués correspondent aux numéros des échantillons.
Les valeurs de $\delta^{13}\text{C PDB}$ ont été déterminées pour le carbone inorganique.

Points rouges : échantillons du domaine « Eaux profondes » ;

Carrés bleus : échantillons du domaine « Eaux superficielles » ;

Losanges verts : échantillons du domaine « Plaine de Valence ».

Notations :

PDB : Pee Dee Belemnite. Belemnite dont le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ sert de référence (de standard) pour la détermination des $\delta^{13}\text{C PDB}$.

DIC : Dissolved Inorganic Carbon (Carbone Inorganique Dissous).

Remarque : sur la position du pôle « Eau théorique en équilibre avec le gaz du sol ».

Les eaux profondes sont constituées à l'origine d'eau de pluie s'infiltrant en surface, pour atteindre avec des délais de temps plus ou moins longs, les aquifères en profondeur.

La signature des eaux de pluie (pôle météorique) est bien connue, leur valeur de $\delta^{13}\text{C PDB}$ valant -8 ‰. Au cours de son transport dans le sol, l'eau météorique dissout en partie le gaz du sol (issu de la dégradation de la matière organique et présentant une signature en $\delta^{13}\text{C PDB}$ de l'ordre de -27 ‰). Cette dissolution du gaz du sol, dans une eau par exemple tamponnée à pH 7 (pour rester dans les conditions des aquifères que nous étudions), conduit à un mélange plus ou moins marqué, selon le contexte, entre le pôle météorique (-8 ‰) et un pôle marquant exclusivement la dissolution à l'équilibre du gaz du sol (situé vers -20 ‰ à pH égal à 7).

Figure 5.6 : $\delta^{13}\text{C}$ versus 1/DIC pour les échantillons des nappes aquifères

La confrontation des résultats en $\delta^{13}\text{C PDB}$ et en carbone inorganique dissous, pour les trois domaines hydrogéologiques différenciés, permet de distinguer des premières tendances :

1. Les puits du domaine hydrogéologique « Eaux superficielles » présentent parmi les plus faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C PDB}$. Ces mesures permettent de définir un pôle de référence (ou *d'origine*) pour les eaux les plus jeunes, infiltrées récemment.

2. Les puits du domaine hydrogéologique « Eaux profondes » montrent deux tendances principales. La première tendance va dans le sens d'un enrichissement en ¹³C et d'une augmentation des quantités de carbone inorganique dissous. Cette tendance pourrait témoigner d'un **enrichissement** en gaz d'origine profonde. La seconde tendance, plus difficilement interprétable, témoigne de nouveau d'un enrichissement en ¹³C, mais également d'une diminution de la quantité de carbone inorganique dissous. Nous ne sommes pas parvenus à interpréter correctement cette tendance, qui pourrait éventuellement être associée à des phénomènes de précipitation minérale.
3. La lecture des résultats semble moins évidente pour le domaine hydrogéologique « Plaine de Valence », sans doute par manque de points et donc d'un travail plus poussé dans cette région à la limite de notre zone d'étude.

L'interprétation de la comparaison des résultats obtenus pour le $\delta^{13}\text{C}$ PDB et les quantités de carbone inorganique dissous est donc délicate, et rendue difficile par ce qui pourrait être interprété comme la **superposition** d'un processus chimique, sur les résultats obtenus pour les puits du domaine hydrogéologique « Eaux Profondes ».

(ii) Est-il possible de distinguer un apport en hélium ?

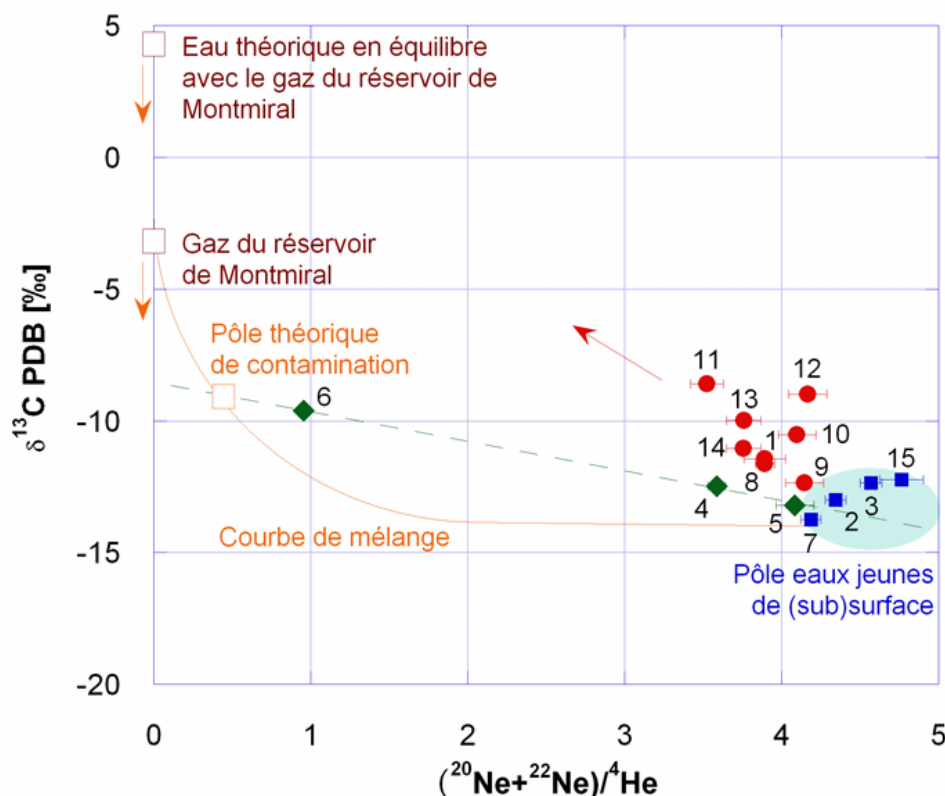
Pour parvenir à s'affranchir des phénomènes chimiques et se concentrer uniquement sur les phénomènes physiques, tels qu'une arrivée de gaz, nous avons construit le graphique présentant les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ PDB obtenues pour chacun de nos échantillons, en fonction de l'**inverse** du rapport hélium versus néon mesuré sur la ligne Garodiox (dans le cadre du domaine de validité de cette ligne). Les gaz rares étant des éléments inertes chimiquement, les phénomènes chimiques ne sont représentés sur un tel graphique que par des lignes verticales (fig. 5.7).

Le recours à l'inverse du rapport hélium versus néon permet de placer facilement, sur le graphique, le pôle correspondant à l'eau théorique en équilibre avec le gaz profond du site de Montmiral.

Nous avons choisi de présenter les résultats pour les gaz rares en termes de rapports, pour pouvoir mieux contraindre les effets de variation de concentrations observés pour le néon et donc supposés pour l'hélium. La concentration en néon mesurée dans nos quinze échantillons n'est pas stable, mais nous allons voir qu'elle varie selon des phénomènes qui sont en fait indépendants d'une arrivée de gaz d'origine profonde (comme semblent l'indiquer les résultats obtenus lors de l'analyse du gaz produit sur le site d'exploitation du forage VMo2, cf. tab. 5.2).

Outre l'incertitude liée directement à la méthode analytique employée, pouvant être partiellement responsable des variations de concentrations en néon observées dans les différents échantillons collectés (la reproductibilité d'une analyse n'étant jamais assurée précisément), les fluctuations observées peuvent également refléter des incorporations plus ou moins importantes de **microbulles d'air** au moment de l'infiltration des eaux dans le sous-sol. Liée directement à la nature des sols, l'importance de ces incorporations peut varier d'un site à l'autre, et peut donc conduire à une dissolution plus ou moins marquée d'un excès de gaz atmosphérique : une fois infiltrées dans le sous-sol, les microbulles d'air se dissolvent dans l'eau et engendrent un « **excès d'air** » dans les échantillons d'eau collectés. La quantité de microbulles d'air incorporées dépendant de la nature pédologique du site de recharge, il paraît tout naturel, à l'échelle de notre étude, d'observer des variations de concentrations en néon dans nos échantillons.

Ainsi, en dehors de toute considération d'un apport en gaz profond, les échantillons que nous avons collectés devraient présenter des valeurs (en terme de rapports néon versus hélium) bien « contraintes » par (1) le rapport des solubilités de ces deux gaz (décrivant la dissolution des gaz en surface et à l'équilibre, dans une eau au contact de l'atmosphère) et par (2) le rapport élémentaire néon versus hélium de l'atmosphère (décrivant la dissolution forcée des gaz dans l'eau infiltrée, par incorporation de microbulles d'air atmosphérique).



Légende :

- Les numéros indiqués correspondent aux numéros des échantillons.
 Les valeurs de $\delta^{13}\text{C PDB}$ ont été déterminées pour le carbone inorganique.
Points rouges : échantillons du domaine « Eaux profondes » ;
Carrés bleus : échantillons du domaine « Eaux superficielles » ;
Losanges verts : échantillons du domaine « Plaine de Valence ».

Notations :

PDB : Pee Dee Belemnite. Belemnite dont le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ sert de référence (de standard) pour la détermination des $\delta^{13}\text{C PDB}$.

Figure 5.7 : $\delta^{13}\text{C}$ versus $\text{Ne}/^4\text{He}$ pour les échantillons des nappes aquifères

La confrontation des résultats en $\delta^{13}\text{C PDB}$ et en gaz rares (hélium et néon), pour les trois domaines hydrogéologiques distingués, permet de compléter nos observations :

1. Les puits du domaine hydrogéologique « Eaux superficielles » présentent des valeurs en gaz rares proches, et peuvent permettre de dessiner un pôle « origine », définissant le domaine de variation en quantités de gaz rares dissous pour des eaux jeunes, récemment infiltrées.
2. Les puits du domaine hydrogéologique « Eaux profondes » présentent une tendance nette, marquée par une augmentation des rapports $\delta^{13}\text{C PDB}$ et par une diminution de l'inverse du rapport hélium versus néon, et donc une augmentation de la quantité d'hélium dissous au regard de la remarque que nous avons pu formuler précédemment sur les concentrations en néon dans les eaux que nous avons pu échantillonner. Cette tendance peut être interprétée dans le sens d'une **contamination**⁶⁵ des eaux par un signal profond, tel celui

⁶⁵ Attention ! Le terme de **contamination** est ici utilisé dans un but descriptif. Il n'est pas utilisé en qualité de synonyme du mot *pollution*, et ne doit pas être à l'origine d'un questionnement de santé publique, au regard de la nature et de l'importance (plutôt réduite) de la perturbation que nous observons.

provenant du réservoir de CO₂ mis en évidence sur le forage VMo2. Il est toutefois difficile à ce stade d'être plus précis sur la nature (gaz ou eau ?) et l'origine de la perturbation observée.

3. Les puits du domaine hydrogéologique « Plaine de Valence » présentent également une tendance allant dans le sens d'une contamination. La perturbation relevée pour les puits de ce domaine semble toutefois moins marquée que pour ceux du domaine « Eaux profondes », et pourrait résulter de la dilution dans l'ensemble du volume des eaux souterraines d'une contamination située plus en amont hydraulique. La valeur très faible mesurée pour l'inverse du rapport hélium versus néon pour l'échantillon n°6, reste à expliquer (erreur de manipulation, source locale d'hélium...). Pour ce domaine, il est également intéressant de remarquer que la quantité d'hélium dissous mesurée est d'autant plus importante que le puits est profond.

La confrontation des résultats en $\delta^{13}\text{C}$ PDB et en gaz rares est précieuse, car elle permet de compléter et préciser les observations faites à l'aide des résultats obtenus pour le carbone inorganique dissous, en rendant plus lisible la lecture des résultats par la discrimination des phénomènes physiques et chimiques.

5.7.2 c Essai de traçage de la contamination constatée

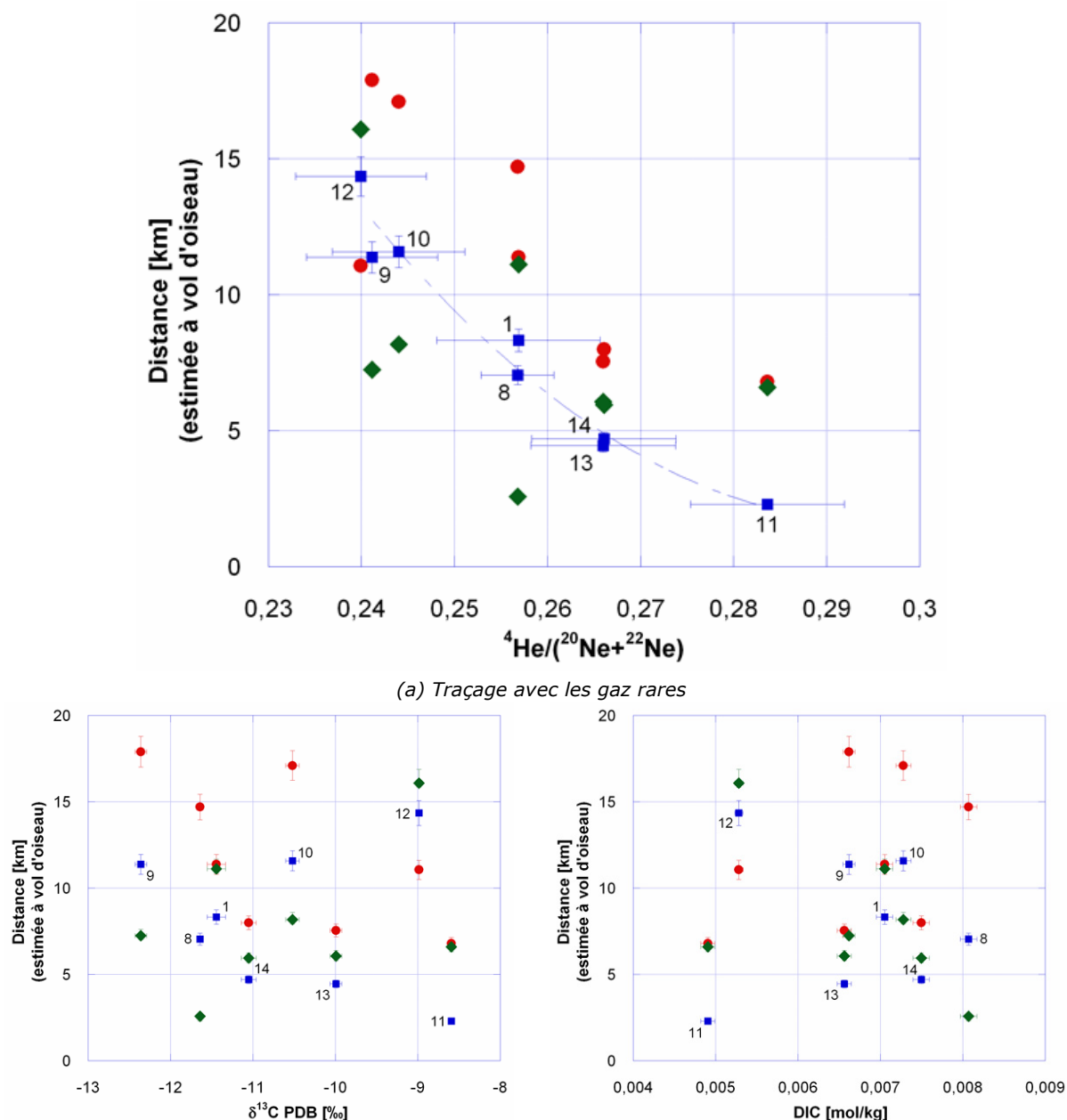
Les mesures que nous avons réalisées sur les échantillons collectés dans les nappes aquifères de notre zone d'étude, semblent mettre en évidence l'existence d'une perturbation de ces nappes par un signal profond.

Des travaux actuellement menés par l'IFP en collaboration avec l'université Paris Sud d'Orsay, dans le cadre de la thèse d'Elodie Jeandel, semblent démontrer l'intégrité du réservoir de dioxyde de carbone à une grande échelle temporelle ([61] Jeandel, Battani et al., 2007). En effet, ce travail montre notamment que la composition isotopique des travertins⁶⁶ de la région de la vallée de l'Isère (à proximité de Montmiral) ne témoigne pas d'un dégazage passé de dioxyde de carbone d'origine profonde, qui pourrait démontrer l'existence d'anciennes fuites, éventuellement toujours d'actualité.

L'intégrité géologique naturelle du réservoir de dioxyde de carbone ne semblant donc pas a priori pouvoir être mise en cause, nous avons cherché à savoir si les activités d'exploration pétrolière que nous avons pu relever sur notre zone d'étude ne pourrait pas être à l'origine de la perturbation observée : c'est-à-dire si les intrusions humaines dans le réservoir de CO₂ et donc au travers des couches imperméables (les couvertures géologiques), ne pourraient pas être à l'origine de cette perturbation.

Dans cette optique, nous avons souhaité étudier les variations isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ PDB), mais aussi en quantité de carbone inorganique dissous et en teneurs en gaz rares que nous avons mesurées, en fonction de l'éloignement par rapport aux trois forages ayant sur notre zone d'étude atteint le socle, et donc recoupé les formations réservoirs. Cette étude, limitée aux seuls puits du domaine hydrogéologique « Eaux profondes » (domaine le plus pertinent au regard des résultats précédents), est synthétisée dans les trois graphiques de la figure suivante (fig. 5.8).

⁶⁶ Les **travertins** sont des roches sédimentaires calcaires à aspect concrétionné, se déposant aux émergences de certaines sources, ou bien dans des cours d'eau turbulents peu profonds. La précipitation des carbonates constituant ces travertins est notamment activée par un dégazage de CO₂.



Légende :

Les numéros indiqués correspondent aux numéros des échantillons.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C PDB}$ ont été déterminées pour le carbone inorganique.

Dans un souci de lisibilité, les intervalles de confiance ne sont indiqués que pour les données concernant le forage SL1. Les incertitudes sur la détermination des distances sont fixées par défaut à 5 %.

Points rouges : distance par rapport au forage VMo2 ;

Carrés bleus : distance par rapport au forage SL1 ;

Losanges verts : distance par rapport au forage SL2.

Figure 5.8 : Essai de traçage de l'origine de la contamination constatée dans les nappes aquifères

Alors que les graphiques donnant la position des trois forages d'exploration pétrolière en fonction des valeurs de $\delta^{13}\text{C PDB}$, ou bien des quantités mesurées de carbone inorganique dissous, ne semblent pas montrer de tendance particulière, peut-être là encore à cause de la non-discrimination des phénomènes physiques et chimiques, le graphique mettant en relation la

position des trois forages en fonction du rapport hélium sur néon, présente une tendance bien visible en ce qui concerne les données rattachées au forage SL1.

En effet, plus un puits d'échantillonnage des nappes aquifères est proche du forage SL1 (en distance à vol d'oiseau), plus le rapport hélium sur néon mesuré dans l'eau échantillonnée sur ce puits est grand, et donc plus la quantité d'hélium dissous dans l'eau ce puits est importante. La même tendance ne peut être observée sur les deux autres forages VMo2 et SL2.

Cette observation semble indiquer que la contamination observée dans les nappes aquifères profondes aurait pour origine une **fuite** au niveau du forage SL1.

Afin de valider cette constatation, nous avons souhaité poursuivre notre démarche en étudiant plus précisément l'état actuel des trois forages. Si le forage VMo2 est aujourd'hui en exploitation, et donc entretenu régulièrement et surveillé, les forages SL1 et SL2 ont été **abandonnés** dans les années 1960, à l'issue des campagnes d'exploration.

La lecture des rapports de fin de sondage des forages SL1 et SL2 ([98] Société Nationale des Pétroles de Valence (SPV), 1957; [99] Société Nationale des Pétroles de Valence (SPV), 1959), permet de déterminer l'état du forage à son abandon.

Alors que le forage SL2 a été abandonné après la pose de deux bouchons en ciment fermant le puits à 1800 mètres de profondeur (bouchon de 7 tonnes) et à 300 mètres de profondeur (bouchon de 3 tonnes), le forage SL1 n'a pu être abandonné pour des raisons techniques qu'avec la pose d'un unique bouchon en ciment, beaucoup plus superficiel, car disposé entre 40 et 90 mètres de profondeur. Il apparaît donc clairement qu'alors que les bouchons coulés dans le forage SL2 peuvent permettre de limiter les **circulations** de fluide dans le forage (et donc les risques de contamination des formations superficielles), l'unique bouchon mis en place sur le forage SL1 ne permet pas, lui, de limiter ces circulations. Au niveau du forage SL1, l'intégrité du réservoir de dioxyde de carbone n'est donc assurée que par le tubage du forage, dont la résistance aux contraintes géomécaniques et à la corrosion diminue au cours du temps.

Le forage SL1 ayant été abandonné il y a presque cinquante ans, il paraît cohérent d'observer aujourd'hui une contamination des nappes aquifères superficielles, par du gaz d'origine profonde.

5.8 Conclusion

L'étude de l'accumulation naturelle de dioxyde de carbone de Montmiral, dans le cadre de ce travail de doctorat, avait pour objectif d'illustrer sur un exemple le plus proche possible des futurs sites industriels d'injection et de stockage de dioxyde de carbone, la faisabilité technique, mais aussi l'intérêt scientifique, de la méthodologie de surveillance que nous proposons.

L'accumulation naturelle de Montmiral est déjà étudiée sous d'autres aspects par le BRGM ou bien l'IFP, par exemple, et semble constituer un très bon analogue des futurs sites de stockage. La France n'ayant pas encore entamé la construction d'un site pilote à vocation scientifique, et les démarches que nous avons essayé d'entamer avec des sites étrangers n'ayant pu aboutir favorablement, nous nous sommes tournés vers ce site qui nous a servi de premier cas d'étude pour la définition concrète de notre démarche et de première validation de notre méthodologie. Notre investissement sur le site de Montmiral ne marque donc en fait qu'une nouvelle étape dans notre projet, qu'il sera nécessaire de valoriser dans le futur par l'accès à un véritable site pilote.

L'accès au forage VMO2, mettant en production l'accumulation naturelle de CO₂ de Montmiral, et la possibilité de prélever des échantillons d'eau dans les nappes aquifères de la région, nous ont permis de définir, à l'échelle d'un site, une démarche d'approche et un premier protocole de terrain. Les enseignements acquis en ces termes, lors de notre étude, sont riches et permettent de dessiner les premiers avantages et limites de notre méthode.

Les résultats que nous avons obtenus sur les échantillons d'eau collectés, mettent en évidence l'existence d'une fuite au niveau d'un ancien forage d'exploration pétrolière, abandonné dans les années 1960 (forage SL1). Cette fuite est nettement décrite dans nos résultats par l'évolution du rapport hélium sur néon dans les eaux prélevées dans l'aquifère le plus profond.

La lecture des résultats concernant les quantités de carbone inorganique dissous et leurs compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ PDB) est moins évidente, mais permet toutefois de dégager des tendances principales allant également dans le sens d'une perturbation des nappes aquifères par un signal profond, du type de celui de l'accumulation naturelle de CO₂. Il n'est toutefois pas possible de tracer correctement, à partir de ces résultats, l'origine de la fuite.

Les principales limites de notre étude reposent sur la définition et la caractérisation géochimique du site de Montmiral. En effet, l'accumulation naturelle ne peut être échantillonnée que sur un seul forage, en un seul point de la zone d'étude ; alors qu'à l'échelle de cette zone, l'hétérogénéité du réservoir de CO₂ a été démontrée lors des campagnes d'exploration pétrolière. Notre connaissance sur la source de CO₂ est donc réduite (1^{ère} limite).

Nous n'avons pas non plus été en mesure d'analyser le gaz des autres réservoirs reconnus lors de ces mêmes campagnes : nous n'avons donc pas pu caractériser toutes les sources potentielles de gaz (2^{ème} limite). Le creusement du forage SL1 a mis en évidence de très faibles indices de gaz profond (n'ayant pu alors être analysé, mais que nous supposons être du CO₂), mais aussi des indices d'azote (enrichi à environ 1 % d'argon) dans des couches plus superficielles. Ne connaissant pas exactement les compositions isotopiques en hélium et néon pour ces deux principaux indices de gaz, et la lecture des résultats obtenus pour le carbone dissous dans les eaux des nappes aquifères n'étant pas aisée, il nous est difficile de certifier que la fuite que nous avons mise en évidence a pour origine l'accumulation profonde de CO₂. Toutefois l'hypothèse d'une fuite ayant pour origine l'accumulation naturelle de CO₂ est renforcée par les tendances dégagées des résultats obtenus sur le carbone, mais aussi par le fait que le tubage, assurant l'étanchéité du forage SL1, à plus de risque d'être altéré par corrosion au contact d'un gaz réactif tel que le dioxyde de carbone, qu'au contact d'un gaz inerte comme l'azote.

Au regard des deux limites mentionnées ci-dessus, il apparaît nettement que la surveillance géochimique d'un site de stockage impose sa très bonne caractérisation, avant même que l'injection ne débute : il est nécessaire et fondamental de veiller à établir un **état géochimique initial**, avant toute perturbation anthropique.

CONCLUSIONS GENERALES

L'augmentation des teneurs atmosphériques en dioxyde de carbone observée depuis les années 1960 et la mise en évidence, dans les enregistrements glaciologiques, d'une relation entre l'évolution de la quantité atmosphérique de dioxyde de carbone et la température de surface de la Terre, a conduit la communauté scientifique à guider la communauté internationale dans l'adoption de politiques de réduction des émissions des gaz à effet de serre. De grandes conférences internationales conduisent les hommes politiques à fixer et annoncer des objectifs chiffrés, en termes de réduction, qui ne peuvent être respectés qu'avec la mise en place de politiques adéquates en matière d'environnement et d'énergie.

Pour être efficaces, ces nouvelles politiques doivent aboutir à une modification de notre comportement et à un renouvellement des sources d'énergie. Renouveler et corriger nos habitudes énergétiques, ne signifie pas forcément renoncer aux énergies fossiles. En effet, la production de dioxyde de carbone au niveau de grands sites industriels, pourrait par exemple être compensée par le stockage et le piégeage pérenne des émissions dans des couches géologiques profondes, à l'abri de l'atmosphère. La demande énergétique mondiale croissante pourrait ainsi être satisfaite par la construction de nouvelles centrales thermiques (à charbon ou fioul) « propres », c'est-à-dire associées à un site d'injection et de séquestration de leurs émissions (de dioxyde de carbone dans un premier temps, mais également d'autres composés gazeux potentiellement toxiques et polluants par extension). Il va de soi que cette solution du stockage géologique ne doit pas empêcher la mise en place de politiques d'économie et de limitation des gâchis, et que n'étant pas applicable à tous les domaines et à tous les contextes, elle ne constituera pas LA solution, mais UNE solution qu'il est nécessaire d'étudier précisément pour évaluer sa faisabilité. Le stockage du dioxyde de carbone dans des couches géologiques ne résoudra pas par exemple le problème des émissions liées aux transports de marchandises ou de particuliers, représentant en France près de 30 % des émissions globales de CO₂ (contre seulement 20 % pour le pôle industriel⁶⁷).

Avant de pouvoir être envisagée à l'échelle industrielle, la séquestration géologique du CO₂, aussi bien pour l'injection que le stockage, doit voir sa faisabilité démontrée. Des programmes de recherches en laboratoires, mais aussi à plus grande échelle sur des sites pilotes grandeur nature, doivent être menés, pour démontrer l'intérêt de cette technique dans la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre. Ce n'est que par l'intermédiaire de solutions limitant les rejets atmosphériques en dioxyde de carbone (et autres gaz à effet de serre liés) que la poursuite de l'utilisation du pétrole, du gaz, ou encore du charbon, pourra être sérieusement envisagée (en tout cas d'un point de vue environnemental).

Dans le cadre du travail de doctorat présenté dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'un des volets de l'étude de la faisabilité de la séquestration géologique du CO₂, en nous concentrant sur le test d'une méthodologie de surveillance géochimique. De nombreuses méthodes de surveillance peuvent et seront proposées pour être testées. Elles peuvent être notamment de nature géophysique, ou géochimique. Pour ce travail, nous nous sommes concentrés sur une méthode reposant sur la géochimie des gaz rares, composés inertes chimiquement, appartenant à la dernière colonne de la classification périodique des éléments. Partant du principe que leur inertie chimique et leur présence naturelle (voire même voulue et potentiellement établie par l'Homme) dans le dioxyde de carbone gazeux injecté en font d'excellents candidats, nous avons essayé de mettre au point une méthodologie de surveillance de l'intégrité des sites de stockage, par traçage des fuites de gaz injecté à l'aide des gaz rares.

⁶⁷ 27 % pour les transports, 20 % pour l'industrie, 20 % pour le bâtiment, 16 % pour l'agriculture, 13 % pour l'énergie et 4 % pour les déchets et autres domaines d'activité (source : CITEPA, 2004).

Les principales conclusions qui peuvent être tirées de notre étude, sont présentées dans les différents points suivants :

Démonstration de la faisabilité technique au laboratoire

Le développement de lignes d'extraction des gaz rares dissous a déjà été entrepris dans le passé par d'autres équipes de recherche. Ces différentes expériences nous ont été particulièrement utiles dans notre démarche de conception et de construction de la nouvelle ligne Garodiox, et de son système d'Extraction des Gaz Rares Dissous (EGRD).

Dans le cadre de ce doctorat, nous sommes parvenus à concevoir et à valider (dans des conditions connues) un système analytique simple, reposant sur la base de connexions de volumes métalliques et développé autour d'un spectromètre de masse commercial, pour un coût global en matériel (hors achat du spectromètre) voisin de **70 000 euro TTC**. Une part non négligeable de ce montant est à associer à la nature prototypique du développement.

La très grande majorité des pièces utilisées lors de la construction de la ligne Garodiox sont disponibles dans le commerce, ou peuvent être réalisées, sur demande, par des entreprises spécialisées. Seule la conception de certaines pièces, par exemple le corps cryogénique, relèvent de connaissances plus spécifiques.

Démonstration de la faisabilité technique sur le terrain

Les missions de terrain sur le lac Pavin (Auvergne, France), nous ont permis d'acquérir un savoir-faire précieux en matière d'échantillonnage, mais aussi de mieux cerner les avantages et limites de la méthode que nous avons retenue.

Si l'utilisation de tubes en cuivre scellés mécaniquement ne semble pas être adaptée à des contextes d'échantillons en forte sursaturation et pouvant présenter des dégazages spontanés lors d'une mise en contact non maîtrisée avec l'atmosphère, l'utilisation de tels tubes semble en revanche s'avérer très pertinente dans des contextes d'échantillons moins riches en composés gazeux dissous.

La fragilité apparente d'un tel système d'échantillonnage et la nécessité de posséder une petite expérience de maniement, permettant à tout opérateur d'être efficace et critique, sont à envisager au regard du très grand avantage de cette méthode : son coût réduit. Il faut en effet compter aux alentours de **15 euro TTC** par échantillon (en matériaux bruts exclusivement)⁶⁸.

Intérêt scientifique de la méthodologie proposée

Grâce à notre travail sur l'accumulation naturelle de dioxyde de carbone de Montmiral (Drôme, France), nous sommes parvenus à illustrer, à une échelle comparable à celle envisageable pour les sites de séquestration anthropique et dans un contexte analogue (même s'il n'est pas rigoureusement identique), une méthodologie de surveillance de l'intégrité des sites de stockage.

Nous nous sommes également attachés à décrire précisément notre démarche, afin de souligner nos différents besoins et de pouvoir être ainsi rapidement opérationnels lorsqu'une transposition de nos recherches sur un site pilote d'injection et de séquestration, à vocation scientifique, pourra être envisagée.

Cette transposition vers un site pilote de recherches s'avérera en effet essentielle, pour comparer les différentes méthodologies de surveillance géochimique qui peuvent être proposées, et

⁶⁸ dont : 5 euro pour le tube en cuivre haute pureté, 7 euro amortis pour les mâchoires de serrage (réutilisables pour un maximum de six échantillons au total, cette valeur étant déterminée par expérience et pour les besoins du calcul) et 3 euro amortis de petit matériel (clé à cliquet adaptée, rail métallique de maintien, vis et écrous...).

retenir la (les) plus adaptée(s) au contexte du site étudié. Selon le contexte géologique du site, la nature et plus précisément la composition du gaz injecté, l'ajout éventuel d'un traceur (méthode certes onéreuse, mais peut-être la plus efficace en terme de suivi géochimique), toutes les méthodologies qui pourraient être proposées pourraient ne pas être pertinentes. La méthode que nous avons présentée ne pourra par exemple être appliquée que pour des sites de stockage où le gaz injecté contiendrait des quantités en gaz rares suffisantes et caractérisées par une composition différente des éventuelles sources naturelles et locales de gaz rares.

Développement(s) futur(s) envisageable(s)

Quelles perspectives pouvons-nous envisager ?

A la condition que nous parvenions à établir une collaboration scientifique avec un site pilote à but scientifique, les données que nous serions susceptibles d'acquérir pourraient alimenter des modèles numériques et donc participer au dimensionnement des futurs sites industriels de séquestration (si cette solution de limitation des émissions de CO₂ était bien retenue).

Pour être en mesure d'estimer le coût de la méthodologie de surveillance que nous proposons, il sera également nécessaire d'évaluer sur un site pilote, la pertinence du recours à l'ajout volontaire de traceurs (spike d'air, d'hélium ³He...) dans le gaz injecté, afin d'optimiser le traçage des fuites potentielles.

A terme, la méthodologie de surveillance de l'intégrité des sites de séquestration à l'aide de la géochimie des gaz rares pourrait être mise en place sur des sites industriels, qui seraient éventuellement munis de leurs propres lignes d'analyse, inspirées pourquoi pas en partie de la ligne Garodiox...

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Abou Akar, A., N. Audibert, P. Audigane, P. Baranger, D. Bonijoly, C. Carnec, I. Czernichowski-Lauriol, N. Debeglia, H. Fabriol, E. Foerster, I. Gaus, Y.-M. Le Nindre, K. Michel, D. Morin, S. Roy, B. Sanjuan and D. Sayedi** (2005). Stockage géologique du CO₂: analyse des risques, surveillance et mesures (Rapport final). BRGM, Orléans. *Rapport numéro*: BRGM/RP-53830-FR.
- [2] **Académie des Sciences** (1990). L'effet de serre et ses conséquences climatiques: évaluation scientifique. Académie des Sciences, Paris, 182.
- [3] **Aeschbach-Hertig, W., M. Hofer, R. Kipfer, D. M. Imboden and R. Wieler** (1999). "Accumulation of mantle gases in a permanently stratified volcanic lake (Lac Pavin, France)." Geochimica et Cosmochimica Acta **63**(19/20): 3357-3372.
- [4] **Aeschbach-Hertig, W., M. Hofer, M. Schmid, R. Kipfer and D. M. Imboden** (2002). "The physical structure and dynamics of a deep, meromictic crater lake (Lac Pavin, France)." Hydrobiologia **487**: 111-136.
- [5] **Aeschbach-Hertig, W., M. Stute, J. F. Clark, R. F. Reuter and P. Schlosser** (2002). "A paleotemperature record derived from dissolved noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA)." Geochimica et Cosmochimica Acta **66**(5): 797-817.
- [6] **Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME)** (2004). Campagne de mobilisation nationale sur la maîtrise de l'énergie et le changement climatique. http://www.ademe.fr/htdocs/actualite/campagne_energie04/grand_public/presentation.htm.
- [7] **Albéric, P., E. Viollier, D. Jézéquel, C. Grobois and G. Michard** (2000). "Interactions between trace elements and dissolved organic matter in the stagnant anoxic deep layer of a meromictic lake." Limnology and Oceanography **45**(5): 1088-1096.
- [8] **Arrhenius, S.** (1896). "On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground." Philosophical Magazine **41**: 237-276 (extraits).
- [9] **Assayag, N.** (2006). Traçage isotopique des sources, puits et de la réactivité du CO₂ dans les réservoirs géologiques. *Thèse de doctorat*, Institut de Physique du Globe de Paris: 190.
- [10] **Assayag, N., D. Jézéquel, M. Ader, E. Viollier, G. Michard, F. Prévot and P. Agrinier** (2007, accepted). "Hydrological budget, carbon sources and biogeochemical processes in Lac Pavin (France): Constraints from d¹⁸O of water and d¹³C of dissolved inorganic carbon." Journal of Applied Geochemistry.
- [11] **Assayag, N., K. Rivé, M. Ader, D. Jézéquel and P. Agrinier** (2006). "Improved method for isotopic and quantitative analysis of dissolved inorganic carbon in natural water samples." Rapid Communications in Mass Spectrometry(20): 2243-2251.
- [12] **Battani, A.** (1999). Utilisation des gaz rares He, Ne et Ar pour l'exploitation pétrolière et gazière: exemples des accumulations du Pakistan et de Macuspana (Mexique). *Thèse de doctorat*, Université Paris XI Orsay: 146.
- [13] **Bau, H. H., N. F. de Rooij and B. Kloeck** (1994). Sensors: a comprehensive survey. Mechanical sensors. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim. **7**, 674. ISBN 3-527-26773-5.

- [14] **Bayer, R., P. Schlosser, G. Bönisch, H. Rupp, F. Zaucker and G. Zimmeck** (1989). "Performance and blank components of a mass spectrometric system for routine measurement of helium isotopes and tritium by the ^3He ingrowth method." Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie **5**: 241-279.
- [15] **Benson, B. B. and D. Krause, Jr.** (1976). "Empirical laws for dilute aqueous solutions of nonpolar gases." The Journal of Chemical Physics **64**(2): 689-709.
- [16] **Bentham, M. and G. Kirby** (2005). "CO₂ storage in saline aquifers." Oil & Gas Science and Technology (Rev. IFP) **60**(3): 559-567.
- [17] **Beyerle, U.** (2000). Groundwater-sampling for noble gases / CFCs. http://www.eawag.ch/research_e/w+t/UI/sampling.html.
- [18] **Beyerle, U., W. Aeschbach-Hertig, D. M. Imboden, H. Baur, T. Graf and R. Kipfer** (2000). "A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples." Environmental Science & Technology **34**(10): 2042-2050.
- [19] **Blavoux, B. and J. Dazy** (1990). "Caractérisation d'une province à CO₂ dans le bassin du Sud-Est de la France." Hydrogéologie(4): 241-252.
- [20] **Brennwald, M. S., M. Hofer, F. Peeters, W. Aeschbach-Hertig, K. Strassmann, R. Kipfer and D. M. Imboden** (2003). "Analysis of dissolved noble gases in the porewater of lacustrine sediments." Limnology and Oceanography: Methods **1**: 51-62.
- [21] **BRGM** (1974). Notice de la carte géologique au 1/50000ème de Romans-sur-Isère (Feuille XXX1-35).
- [22] **BRGM** (2007). CO₂ capture and storage in the subsurface. A technological pathway for combating climate change, 64. ISBN 1775-7533.
- [23] **Bruch, L. W., M. W. Cole and E. Zaremba** (1997). Physical adsorption: forces and phenomena. Clarendon Press, Oxford, 340. ISBN 0-19-855638-1.
- [24] **Camus, G., G. Michard, P. Olive, P. Boivin, P. Desgranges, D. Jézéquel, M. Meybeck, J.-C. Peyrus, J.-M. Vinson, E. Viollier and J. Kornprobst** (1993). "Risques d'éruption gazeuse carbonique en Auvergne." Bulletin de la Société Géologique de France **164**(6): 767-781.
- [25] **Castro, M. C.** (1995). Transfert des gaz rares dans les eaux des bassins sédimentaires: Exemple du bassin de Paris. *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
- [26] **Clarke, W. B., W. J. Jenkins and Z. Top** (1976). "Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ^3He ." The International Journal of Applied Radiation and Isotopes **27**: 515-522.
- [27] **Crovetto, R., R. Fernandez-Prini and M. L. Japas** (1982). "Solubilities of inert gases and methane in H₂O and in D₂O in the temperature range of 300 to 600 K." The Journal of Chemical Physics **76**(2): 1077-1086.
- [28] **Crowell, A. D.** (1957). "Interaction of rare gases with graphite." The Journal of Chemical Physics **26**(6): 1407-1408.
- [29] **Czernichowski-Lauriol, I., H. Pauwels, P. Vigouroux and Y.-M. Le Nindre** (2003). "The French carbogaseous province: an illustration of natural processes of CO₂ generation, migration, accumulation and leakage." Proceedings of the 6th international conference on greenhouse gas control technologies (GHGT-6, Kyoto)(1): 411-416.

- [30] **de La Vaissière, R.** (2006). Etude de l'aquifère néogène du Bas-Dauphiné. Apports de la géochimie et des isotopes dans le fonctionnement hydrogéologique du bassin de Valence (Drôme, Sud-Est de la France). *Thèse de doctorat*, Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse: 339.
- [31] **de La Vaissière, R., G. Faure and T. Cave** (2006). Etude de l'aquifère molassique du Bas-Dauphiné (Cartes et fiches techniques), 45.
- [32] **de La Vaissière, R., G. Faure and T. Cave** (2006). Etude de l'aquifère molassique du Bas-Dauphiné (Rapport final), 62.
- [33] **de Marsily, G.** (1981). Hydrogéologie quantitative. Masson, Paris, 215. ISBN 2-225-75504-3.
- [34] **de Marsily, G.** (1986). Quantitative hydrogeology: groundwater hydrology for engineers. Academic Press, Inc., Orlando, ISBN 0-12-208915-4.
- [35] **Ducroux, R. and P. Jean-Baptiste** (2004). L'effet de serre. CNRS Editions, Paris, 95. ISBN 2-271-06268-3.
- [36] **Duval, P.** (1975). Que sais-je? Le vide. Presses universitaires de France, Paris, 128.
- [37] **Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS Lyon)** (2001). Planet-Terre. <http://www.ens-lyon.fr/Planet-Terre/index.html>.
- [38] **Fairley, P.** (2005). "Carbon dioxide for sale." Technology Review(12).
- [39] **Fonty, G.** (2005). Projet METANOX: Biodiversité et métabolisme dans les systèmes aquatiques anoxiques - Dynamique microbiologique, physique et géochimique dans la colonne d'eau d'un lac méromictique (Lac Pavin, Massif Central), 44.
- [40] **Gassmann, F.** (1996). Effet de serre: modèles et réalités. Georg Editeur, Genève, 141. ISBN 2-8257-0532-2.
- [41] **Gautheron, C.** (2002). Le manteau lithosphérique sous-continentale contraint par la systématique des gaz rares: apport à la géodynamique chimique des réservoirs terrestres. *Thèse de doctorat*, Université Denis Diderot (Paris VII): 255.
- [42] **Giannesini, S., A. Prinzhofer, M. Moreira and C. Magnier** (2007). "Tracking CO2 leakage with noble gases." Goldschmidt Conference Abstracts 2007.
- [43] **Gifford, P. E.** (1992). Multi-stage cryogenic refrigerator. *Brevet numéro*: 5,113,663. USPTO (USA).
- [44] **Gozalpour, F., S. R. Ren and B. Tohidi** (2005). "CO2 EOR and storage in oil reservoirs." Oil & Gas Science and Technology (Rev. IFP) **60**(3): 537-546.
- [45] **Grandke, T. and W. H. Ko** (1989). Sensors: a comprehensive survey. Fundamentals and general aspects. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim. **1**, 641. ISBN 3-527-26767-0.
- [46] **Grigorov, G. and V. Kanev** (1970). Le vide poussé au laboratoire et dans l'industrie. Masson et Cie, Paris, 482.
- [47] **Harvey, D.** (2000). Global warming. Prentice Hall (Pearson Education), Harlow, 336. ISBN 0-582-38167-3.

- [48] **Hofer, M. and D. M. Imboden** (1998). "Simultaneous determination of CFC-11, CFC-12, N₂ and Ar in water." Analytical Chemistry **70**(4): 724-729.
- [49] **Holloway, J. H.** (1968). Noble-Gas chemistry. Methuen & Co. Ltd, Londres, 213.
- [50] **Holloway, S.** (1997). "An overview of the underground disposal of carbon dioxide." Energy Conversion and Management **38**(Suppl.): S193-S198.
- [51] **Holloway, S.** (1997). "Safety of the underground disposal of carbon dioxide." Energy Conversion and Management **38**(Suppl.): S241-S245.
- [52] **Holloway, S. and R. van der Straaten** (1995). "The Joule II project: the underground disposal of carbon dioxide." Energy Conversion and Management **36**(6-9): 519-522.
- [53] **Holt, T., J.-I. Jensen and E. Lindeberg** (1995). "Underground storage of CO₂ in aquifers and oil reservoirs." Energy Conversion and Management **36**(6-9): 535-538.
- [54] **Hutchinson, G. E.** (1957). A treatise on Limnology (Volume 1: Geography, Physics and Chemistry). John Wiley & Sons, Inc., New York, 1015.
- [55] **Ichinose, N. and T. Kobayashi** (1990). Guide pratique des capteurs. Masson, Paris, 198. ISBN 2-225-82030-9.
- [56] **IEA Greenhouse Gas R&D Programme** (2001). Putting carbon back into the ground. International Energy Agency (IEA), ISBN 1 898373 28 0.
- [57] **IPCC (GIEC)** (2001). Climate change 2001: The scientific basis. Cambridge University Press, New York,
- [58] **IPCC (GIEC)** (2005). Intergovernmental Panel on Climate Change (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat). <http://www.ipcc.ch/>.
- [59] **Jähne, B., G. Heinz and W. Dietrich** (1987). "Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water." Journal of Geophysical Research **92**(C10): 10767-10776.
- [60] **Jean-Baptiste, P., M.-J. Messias, C. Alba, J.-L. Charlou and H. Bougault** (1994). "A simple copper-tube sampler for collecting and storing seawater for post-cruise CFC measurements." Deep-Sea Research **41**(9): 1361-1372.
- [61] **Jeandel, E., A. Battani, P. Sarda and E. Tocque** (2007). "Geochemical monitoring of CO₂ storage: natural analogues studies using isotopic composition of gases and travertines." Goldschmidt Conference Abstracts 2007.
- [62] **Jenkins, W. J., D. E. Lott, M. W. Davis, S. P. Birdwhistell and M. O. Matthewson** (1991). "Measuring helium isotopes and tritium in seawater samples." WOCE Hydrographic Operations and Methods.
- [63] **Keeling, C. D. and T. P. Whorf** (2004). Atmospheric carbon dioxide record from Mauna Loa. <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/sio-mlo.htm>.
- [64] **Kiehl, J. T. and K. E. Trenberth** (1997). "Earth's annual global mean energy budget." Bulletin of the American Meteorology Society **78**: 197-208.
- [65] **Kipfer, R., W. Aeschbach-Hertig, H. Baur, M. Hofer, D. M. Imboden and P. Signer** (1994). "Injection of mantle type helium into Lake Van (Turkey): the clue for quantifying deep water renewal." Earth and Planetary Science Letters **125**: 357-370.

- [66] **Kling, G. W., M. A. Clark, H. R. Compton, J. D. Devine, W. C. Evans, A. M. Humphrey, E. J. Koenigsberg, J. P. Lockwood, M. L. Tuttle and G. N. Wagner** (1987). "The 1986 Lake Nyos gas disaster in Cameroon, West Africa." Science **236**: 169-175.
- [67] **Koide, H., Y. Tazaki, Y. Noguchi, S. Nakayama, M. Iijima, K. Ito and Y. Shindo** (1992). "Subterranean containment and long-term storage of carbon dioxide in unused aquifers and in depleted natural gas reservoirs." Energy Conversion and Management **33**(5-8): 619-626.
- [68] **Kulongoski, J. T. and D. R. Hilton** (2002). "A quadrupole-based mass spectrometric system for the determination of noble gas abundances in fluids." Geochemistry Geophysics Geosystems **3**(6).
- [69] **Le Nindre, Y.-M., H. Pauwels, T. J. Shepherd and J. M. Pearce** (2004). "3D geological modelling of a CO₂-bearing natural analogue, matching the geohistory." 66th EAGE Conference & Exhibition (Paris).
- [70] **Le Treut, H. and J.-M. Jancovici** (2001). L'effet de serre: allons-nous changer le climat? Dominos (Flammarion), Evreux, 128. ISBN 2080300202.
- [71] **Lindeberg, E.** (1997). "Escape of CO₂ from aquifers." Energy Conversion and Management **38**(Suppl.): S235-S240.
- [72] **Lott, D. E. and W. J. Jenkins** (1998). "Advances in analysis and shipboard processing of tritium and helium samples." International WOCE Newsletter **30**: 27-30.
- [73] **Ludin, A., R. Weppernig, G. Bönisch and P. Schlosser** (1997). Mass spectrometric measurement of helium isotopes and tritium in water samples (technical report). Lamont-Doherty Earth Observatory (Columbia university), New York. *Rapport numéro*.
- [74] **McMahon, H. O. and W. E. Gifford** (1959). Fluid expansion refrigeration method and apparatus. *Brevet numéro*: 2,906,101. USPTO (USA).
- [75] **Michard, G., D. Jézéquel and E. Viollier** (2003). "Vitesses des réactions de dissolution et précipitation au voisinage de l'interface oxydo-réducteur dans un lac méromictique: le lac Pavin (Puy de Dôme, France)." Revue des Sciences de l'Eau **16**(2): 199-218.
- [76] **Michard, G., E. Viollier, D. Jézéquel and G. Sarazin** (1994). "Geochemical study of a crater lake: Pavin Lake, France - Identification, location and quantification of the chemical reactions in the lake." Chemical Geology **115**: 103-115.
- [77] **MKS** (2001). MKS Baratron Type 722A Absolute Pressure Transducer: Instruction manual, 36.
- [78] **Monvoisin, G., G. Goulpeau and J. J. Correia** (2004). Tests préliminaires de séparation et de purification des gaz sur la ligne de l'expérience PALOMA d'analyse de volatils martiens. Notes du Pôle de Planétologie, Institut Pierre-Simon Laplace, Paris. *Rapport numéro*.
- [79] **Moreira, M.** (1997). Contraintes apportées par la systématique des gaz rares à la structure du manteau et à son mode de convection. *Thèse de doctorat*, Université Denis Diderot (Paris VII): 315.
- [80] **Nicolas, A.** (2004). 2050: Rendez-vous à risques. Editions Belin - Pour la Science, Paris, 191. ISBN 2-7011-3859-0.
- [81] **Organisation des Nations Unies (ONU)** (1992). Convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques, New York, 31.

- [82] **Organisation Météorologique Mondiale (OMM) and Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE)** (2001). Bilan 2001 des changements climatiques: les éléments scientifiques. Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC). *Rapport numéro*.
- [83] **Ozima, M. and F. A. Podosek** (1983). Noble gas geochemistry. Cambridge University Press, Cambridge, 367. ISBN 0 521 23939 7.
- [84] **Pauwels, H., I. Gaus, Y.-M. Le Nindre, J. M. Pearce and I. Czernichowski-Lauriol** (2007, in press). "Chemistry of fluids from a natural analogue for a geological storage site (Montmiral, France): Lessons for CO₂-water-rock interaction assessment and monitoring." Applied Geochemistry.
- [85] **Pearce, J. M., J. Baker, S. Beaubien, S. Brune, I. Czernichowski-Lauriol, E. Faber, G. Hatziyannis, A. Hidenbrand, B. M. Krooss, S. Lombardi, A. Nador, H. Pauwels and B. M. Schroot** (2003). "Natural CO₂ accumulations in Europe: understanding long-term geological processes in CO₂ sequestration." Proceedings of the 6th international conference on greenhouse gas control technologies (GHGT-6, Kyoto)(1): 417-422.
- [86] **Pearce, J. M., T. J. Shepherd, J.-P. Girard, Y.-M. Le Nindre, S. Kemp, H. Pauwels and I. Czernichowski-Lauriol** (2003). "CO₂-pore water-rock interactions from natural CO₂ gas pools - A case history from the southeast basin of France." AAPG Annual Convention (Salt Lake City).
- [87] **Pelletier, J.-P.** (1968). "Un lac méromictique, le Pavin (Auvergne)." Annales de la station biologique de Besse-en-Chandesse **3**: 147-170.
- [88] **Petroleum Technology Research Centre (PTRC)** (2004). IEA GHG Weyburn CO₂ monitoring & storage project: summary report 2000-2004. PTRC, Regina, 273. ISBN 0-9736290-0-2.
- [89] **Pinti, D. L. and B. Marty** (1995). "Noble gases in crude oils from the Paris Basin, France: Implications for the origin of fluids and constraints on oil-water-gas interactions." Geochimica et Cosmochimica Acta **59**(16): 3389-3404.
- [90] **Poole, J. C., G. W. McNeill, S. R. Langman and F. Dennis** (1997). "Analysis of noble gases in water using a quadrupole mass spectrometer in static mode." Applied Geochemistry **12**: 707-714.
- [91] **Pourriot, R. and M. Meybeck** (1995). Limnologie générale. Masson, Paris, 956.
- [92] **Richardt, A. and A.-M. Durand** (1994). Le vide: les couches minces, les couches dures. Editions In Fine, Paris, ISBN 2-84046-030-0.
- [93] **Rouessac, F. and A. Rouessac** (2004). Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes. Dunod (Sciences Sup), 462.
- [94] **Sano, Y. and N. Takahata** (2005). "Measurement of noble gas solubility in seawater using a quadrupole mass spectrometer." Journal of Oceanography **61**: 465-473.
- [95] **Sarda, P.** (1991). Aspects de la géochimie des gaz rares. *Thèse de doctorat*, Université Denis Diderot (Paris VII): 364.
- [96] **Shan, C. and K. Pruess** (2004). "EOSN - a new TOUGH2 module for simulating transport of noble gases in the subsurface." Geothermics **33**: 521-529.

- [97] **Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (SNPA) and Société Nationale des Pétroles de Valence (SPV)** (1961). Rapport de fin de sondage. Forage de Montmiral n°2 (V.Mo.2). *Rapport numéro*: BEPH 18-1245 (BRGM 07952X0001).
- [98] **Société Nationale des Pétroles de Valence (SPV)** (1957). Rapport de fin de sondage. Forage de Saint-Lattier n°1 (SL.1). *Rapport numéro*: BEPH 18-1161 (BRGM 07956X0002).
- [99] **Société Nationale des Pétroles de Valence (SPV)** (1959). Rapport de fin de sondage. Forage de Saint-Lattier n°2 (SL.2). *Rapport numéro*: BEPH 18-1198 (BRGM 07956X0008).
- [100] **Sourdillon, J. M.** (1960). "Test of use of titanium as getter." Vacuum **10**: 166-169.
- [101] **Staudacher, T. and C. J. Allègre** (1982). "Terrestrial xenology." Earth and Planetary Science Letters **60**: 389-406.
- [102] **Stout, V. L. and M. D. Gibbons** (1955). "Gettering of gas by titanium." Journal of applied physics **26**(12): 1488-1492.
- [103] **Stute, M., J. F. Clark, P. Schlosser, W. S. Broecker and G. Bonani** (1995). "A 30,000 yr continental palotemperature record derived from noble gases dissolved in groundwater from the San Juan Basin, New Mexico." Quaternary research **43**: 209-220.
- [104] **van der Meer, L. G. H.** (1992). "Investigations regarding the storage of carbon dioxide in aquifers in the netherlands." Energy Conversion and Management **33**(5-8): 611-618.
- [105] **van der Meer, L. G. H.** (1995). "The CO₂ storage efficiency of aquifers." Energy Conversion and Management **36**(6-9): 513-518.
- [106] **Varian** (2003). Ion pumps (Notice technique). Varian, 51.
- [107] **Verniani, F.** (1966). "The total mass of the Earth's atmosphere." Journal of Geophysical Research **71**(2): 385-391.
- [108] **Vinh, J.** (1999). Etude et caractérisation structurale de modifications post-traductionnelles de la tubuline par spectrométrie de masse: la polyglycyclation et la polyglutamylation. *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI): 219.
- [109] **Viollier, E., D. Jézéquel, G. Michard, M. Pèpe, G. Sarazin and P. Albéric** (1995). "Geochemical study of a crater lake (Pavin Lake, France): Trace-element behaviour in the monimolimnion." Chemical Geology **125**: 61-72.
- [110] **Viollier, E., G. Michard, D. Jézéquel, M. Pèpe and G. Sarazin** (1997). "Geochemical study of a crater lake: Lake Pavin, Puy de Dôme, France. Constraints afforded by the particulate matter distribution in the element cycling within the lake." Chemical Geology **142**: 225-241.
- [111] **Weiss, R. F.** (1968). "Piggyback sampler for dissolved gas studies on sealed water samples." Deep-Sea Research **15**: 695-699.
- [112] **Weiss, R. F.** (1974). "Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas." Marine Chemistry **2**: 203-215.
- [113] **Williams, M., Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) and Secrétariat des changements climatiques (UNFCCC)** (2001). Changements climatiques: fiches informatives. PNUE & UNFCCC, Genève, 30 fiches.

- [114] **Winckler, G., R. Kipfer, W. Aeschbach-Hertig, R. Botz, M. Schmidt, S. Schuler and R. Bayer** (2000). "Sub sea floor boiling of Red Sea Brines: new indications from noble gas data." Geochimica et Cosmochimica Acta **64**(9): 1567-1575.
- [115] **Winthaegen, P., R. Arts and B. Schroot** (2005). "Monitoring subsurface CO2 storage." Oil & Gas Science and Technology (Rev. IFP) **60**(3): 573-582.
- [116] **Young, D. M. and A. D. Crowell** (1968). Adsorption physique des gaz. Presses universitaires de France, Paris, 414.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Evolution de la température à la surface du globe (combinée terre et mer) entre 1861 et 2000 ([57] IPCC (GIEC), 2001).....	16
Figure 1.2 : Bilan des variations observées pour les indicateurs climatiques ([57] IPCC (GIEC), 2001)	17
Figure 1.3 : Illustration du bilan radiatif terrestre ([64] Kiehl and Trenberth, 1997)	18
Figure 1.4 : Evolutions des concentrations en dioxyde de carbone, en méthane et de la température, obtenues à partir des analyses effectuées sur les carottes de glace du site de sondage antarctique de Vostock ([57] IPCC (GIEC), 2001)	22
Figure 1.5 : Evolution de la concentration atmosphérique en dioxyde de carbone mesurée sur le site de l'observatoire de Mauna Loa à Hawaii ([63] Keeling and Whorf, 2004)	23
Figure 1.6 : Effet des gaz à effet de serre sur la forme du spectre d'émission radiative terrestre ([64] Kiehl and Trenberth, 1997).....	23
Figure 1.7 : Forçages radiatifs annuels moyens dans le monde (en W/m^2), déterminés pour l'année 2000 relativement à l'année 1750	29
Figure 2.1 : Exemple théorique, bidimensionnel de site de séquestration géologique.....	43
Figure 2.2 : Lord Rayleigh et Sir Ramsay, découvreurs de la famille des gaz rares	49
Figure 2.3 : Illustration des différents phénomènes à considérer lors de l'étude de la migration de composés en phase dissoute au travers d'un milieu poreux.....	50
Figure 3.1: Domaine d'utilisation des pompes à vide ([92] Richardt and Durand, 1994)	64
Figure 3.2 : Principe de fonctionnement d'une pompe ionique à sorption - 1/2 ([92] Richardt and Durand, 1994; [106] Varian, 2003)	66
Figure 3.3 : Principe de fonctionnement d'une pompe ionique à sorption - 2/2 ([92] Richardt and Durand, 1994)	66
Figure 3.4 : Configurations spatiales existantes pour le jeu d'électrodes des capteurs de pression à diaphragme métallique ([13] Bau, de Rooij et al., 1994).....	68
Figure 3.5 : Principe de fonctionnement d'un capteur de pression à diaphragme métallique (vues réduites au volume de référence).....	68
Figure 3.6 : Exemples d'appareillages mis en place sur les lignes d'étude Aresibo I et II ([95] Sarda, 1991)...	69
Figure 3.7 : Illustration d'un système de détente pour le prélèvement d'échantillons gazeux ([12] Battani, 1999)	70
Figure 3.8 : Illustration d'un échantillonneur de type « tube en cuivre » ([12] Battani, 1999)	70
Figure 3.9 : Illustration d'un échantillonneur de type « cylindre en acier inoxydable » ([12] Battani, 1999)	71
Figure 3.10 : Vue en coupe et en profondeur d'un four à mousse de titane ([95] Sarda, 1991)	73
Figure 3.11 : Vues détaillées du piège en cuivre à grains de charbon actif, fixé sur le corps cryogénique de la ligne Garodiox	76
Figure 3.12 : Illustrations conceptuelles du fonctionnement d'un corps cryogénique de type « tête froide » associé à un compresseur ([74] McMahon and Gifford, 1959)	78
Figure 3.13 : Illustration conceptuelle du fonctionnement d'un corps cryogénique, ou tête froide, à trois étages ([74] McMahon and Gifford, 1959)	79
Figure 3.14 : Courbes de désorption des gaz rares	80
Figure 3.15 : Représentation schématique d'un spectromètre quadripôle ([93] Rouessac and Rouessac, 2004)83	
Figure 3.16 : Principe du filtre polaire en application dans un spectromètre quadripôle ([93] Rouessac and Rouessac, 2004)	84
Figure 4.1 : Localisation et bathymétrie du lac Pavin ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999).....	96
Figure 4.2 : Profils de température et de conductivité dans la colonne d'eau du lac Pavin obtenus les 20 septembre 1994 et 11 septembre 1996 ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999).....	97
Figure 4.3 : Bouteille fermante de type Niskin pour le prélèvement d'eau en lac ou océan	110
Figure 4.4 : Exemple de tube en cuivre connecté à un volume d'extraction ([20] Brennwald, Hofer et al., 2003)	111
Figure 4.5 : Photographies des méthodes de prélèvement et d'échantillonnage adoptées sur le lac Pavin	114

Liste des figures

Figure 4.6 : Tests de fermeture d'un tube en cuivre à l'aide d'une mâchoire métallique	116
Figure 4.7 : Synthèse bibliographique des techniques d'extraction des gaz rares dissous	121
Figure 4.8 : Vue en coupe d'un exemple de jauge de pression piézorésistive	128
Figure 4.9 : Comparaison des résultats en ^4He obtenus lors des missions sur le lac Pavin	131
Figure 4.10 : Profils bruts de concentration en hélium et en néon (mission Metanox MX-14)	133
Figure 4.11 : Variation de la sensibilité en hélium ^4He et néon ^{20}Ne du QMS de la ligne Garodiox, en fonction de la quantité d'hélium introduite dans le spectromètre	135
Figure 4.12 : Profils corrigés de concentration en hélium et en néon (Mission Metanox MX-14)	135
Figure 4.13 : Limite de validité de la ligne Garodiox pour l'étude de l'hélium	136
Figure 4.14 : Limite de validité de la ligne Garodiox pour l'étude du néon	136
Figure 5.1 : Localisation de notre zone d'étude	146
Figure 5.2 : Carte piézométrique et sens des écoulements principaux	151
Figure 5.3 : Carte de localisation des sites d'échantillonnage des eaux souterraines	152
Figure 5.4 : Equipements de surface des têtes de deux puits échantillonnés	154
Figure 5.5 : Vérification de la représentativité des échantillons d'eau, à l'aide des valeurs mesurées en conductivité, pH et température	156
Figure 5.6 : $\delta^{13}\text{C}$ versus $1/\text{DIC}$ pour les échantillons des nappes aquifères	161
Figure 5.7 : $\delta^{13}\text{C}$ versus $\text{Ne}/^4\text{He}$ pour les échantillons des nappes aquifères	163
Figure 5.8 : Essai de traçage de l'origine de la contamination constatée dans les nappes aquifères	165

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Bilan radiatif terrestre	19
Tableau 2.1 : Détermination théorique des flux de Fick pour le CO ₂ et les gaz rares au travers de la couverture géologique du site pilote de Weyburn (Canada).....	51
Tableau 2.2 : Description de la couverture géologique du site pilote de Weyburn (Canada).....	53
Tableau 2.3 : Détermination théorique des flux convectifs pour le CO ₂ et les gaz rares au travers de la couverture géologique du site pilote de Weyburn (Canada).....	53
Tableau 2.4 : Estimation des taux de fuite en gaz rares au travers d'une couverture géologique.....	53
Tableau 2.5 : Comparaison de la capacité de détection d'une fuite de CO ₂ ou de gaz rares au travers d'une couverture géologique	54
Tableau 3.1 : Classification des degrés de vide (d'après ([36] Duval, 1975))	63
Tableau 3.2 : Valeurs de température retenues pour la séparation des gaz rares sur la tête froide de la ligne Garodiox	81
Tableau 3.3 : Minima théoriques d'énergie d'interaction des gaz rares pour une adsorption sur du graphite ([28] Crowell, 1957; [116] Young and Crowell, 1968)	82
Tableau 3.4 : Présentation chronologique des étapes de la construction de la ligne Garodiox	87
Tableau 4.1 : Stratification détaillée de la colonne d'eau du lac Pavin ([4] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 2002)	98
Tableau 4.2 : Détermination des constantes de Henry pour les gaz rares et N ₂ , O ₂ , CO ₂ , CH ₄ dans une eau à +5°C et de salinité nulle.....	100
Tableau 4.3 : Composition atmosphérique et détermination des pressions partielles pour les gaz rares et N ₂ , O ₂ , CO ₂ , CH ₄ , dans un air sec ou un air saturé en vapeur d'eau et en équilibre avec une eau à +5°C	100
Tableau 4.4 : Valeurs des concentrations théoriques en gaz rares et N ₂ , O ₂ , CO ₂ , CH ₄ dans une eau à +5°C, de salinité nulle et en équilibre avec une atmosphère saturée en vapeur d'eau	101
Tableau 4.5 : Concentrations en N ₂ , O ₂ , CH ₄ et CO ₂ dissous dans la colonne d'eau du lac Pavin ([76] Michard, Viollier et al., 1994; [3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999)	102
Tableau 4.6 : Température et concentrations en He, Ne et Ar dissous dans la colonne d'eau du lac Pavin ([3] Aeschbach-Hertig, Hofer et al., 1999)	104
Tableau 4.7 : Les trois principales nuances françaises de cuivre non allié	115
Tableau 4.8 : Comparaison des températures de désorption obtenues pour le xénon sur du charbon actif ou du métal inoxydable nu	124
Tableau 4.9 : Comparaison des procédures de prélèvement adoptées lors des missions sur le lac Pavin	130
Tableau 5.1 : Synthèse des échantillons d'eaux souterraines prélevés	153
Tableau 5.2 : Caractérisation par les gaz rares, du gaz sec produit sur le site de Montmiral.	158
Tableau 5.3 : Les trois domaines hydrogéologiques d'étude retenus dans le cadre de notre travail	159

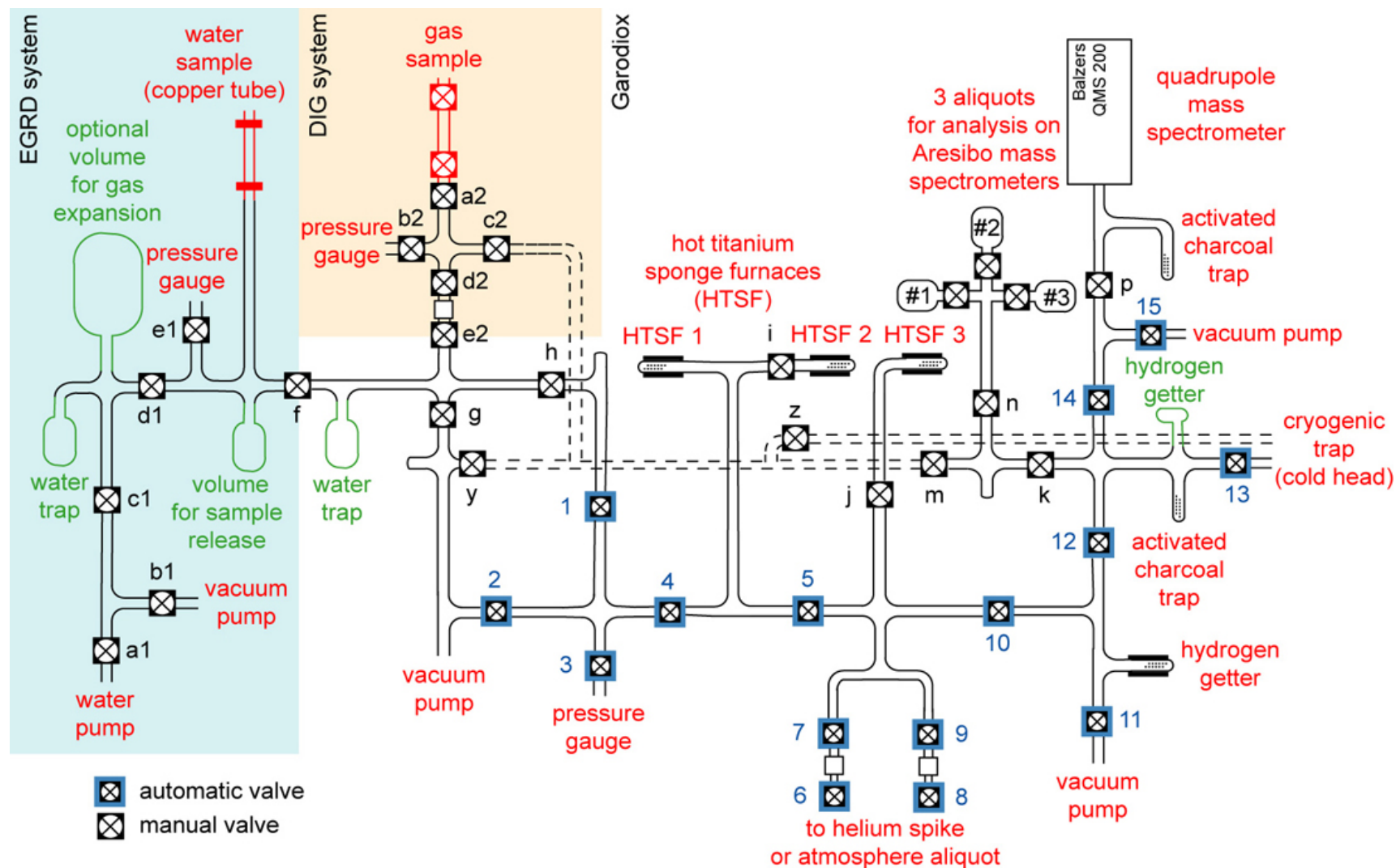
LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 2.1 : Equation de transport en milieu poreux	47
Équation 2.2 : Loi de Fick pour le transport diffusif	50
Équation 2.3 : Equation de Darcy pour le transport convectif	52
Équation 4.1 : Ecriture de la loi de Henry en fonction de la fraction molaire	99
Équation 4.2 : Ecriture de la loi de Henry en fonction de la concentration	99

ANNEXES

1. Schéma détaillé de la ligne Garodiox
2. Photographie de la ligne Garodiox
3. Résultats pour le lac Pavin
 - Feuille 1/2 : missions MX-2 à MX-10
 - Feuille 2/2 : mission MX-14
4. Résultats pour l'accumulation naturelle de Montmiral
 - Feuille 1/2 : concentrations en ccSTP/g
 - Feuille 2/2 : concentrations en mol/L

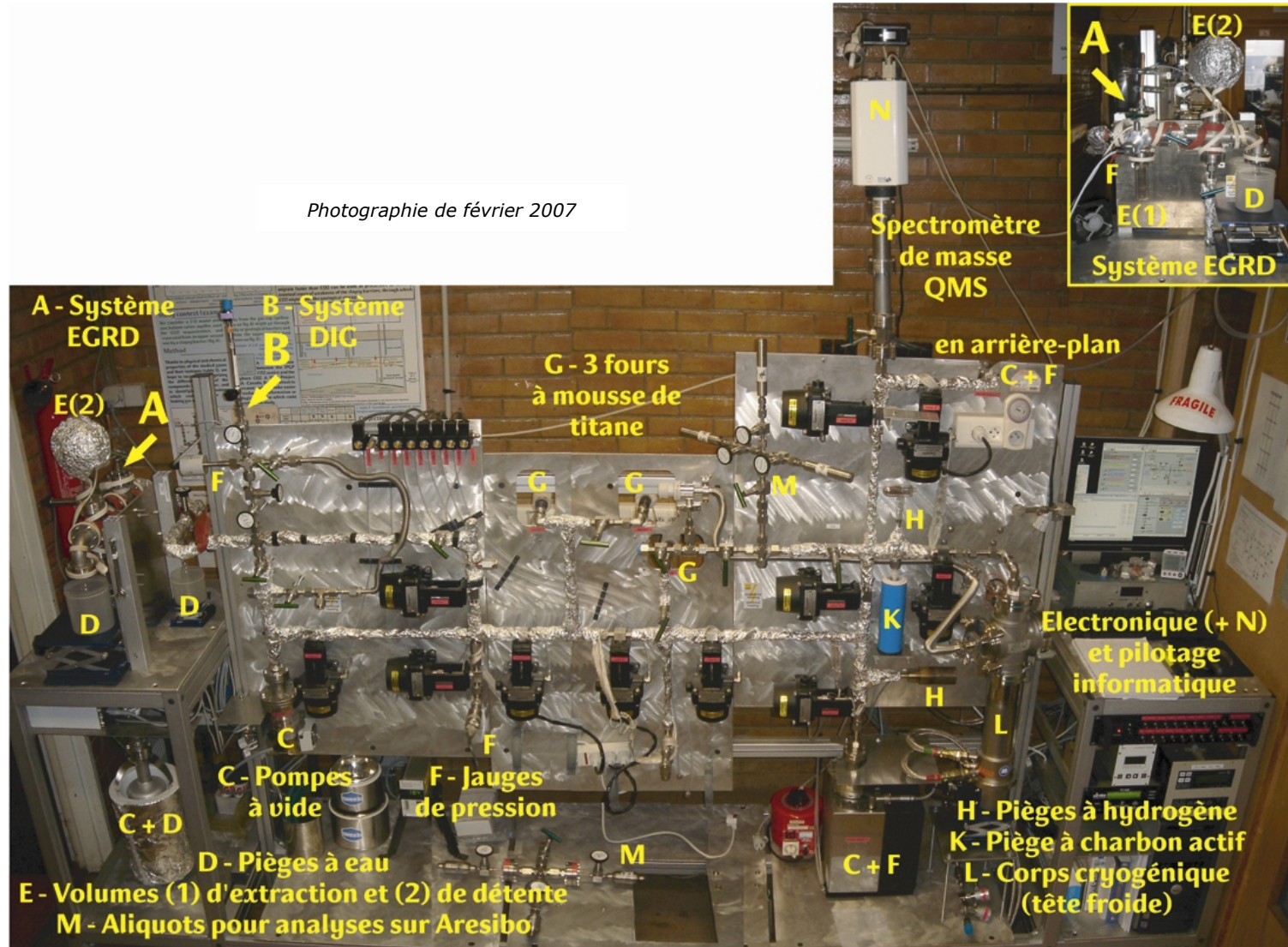
Schéma détaillé de la ligne Garodiox



Etat de la ligne en octobre 2007. D'après un dessin original de Stéphane Moulin, modifié et complété. Les éléments indiqués en vert sont en verre Pyrex.

Photographie de la ligne Garodiox

Photographie de février 2007



Résultats pour le lac Pavin

Feuille 1/2 : missions MX-2 à MX-10

Mission	Profondeur	⁴ He		Mission	Profondeur	⁴ He	
	[m]	[10 ⁻⁸ ccSTP/g]	+/- (~10 %)		[m]	[10 ⁻⁸ ccSTP/g]	+/- (~10 %)
MX-2	5	5,50	0,55	MX-4	5	3,21	0,32
	40	7,91	0,79		10	20,27	2,03
	40	7,01	0,70		30	2,32	0,23
	65	123,89	12,39	MX-4 Analyses sur Aresibo I	20	5,88	0,59
	65	130,41	13,04		40	7,53	0,75
	80	184,79	18,48		50	12,90	1,29
	80	68,81	6,88		60	41,90	4,19
	80	268,73	26,87		63	52,10	5,21
					70	178,00	17,80
					80	308,00	30,80
MX-8	40	7,81	0,78	MX-10	40	6,77	0,68
	50	10,19	1,02		50	7,73	0,77
	52	12,45	1,25		55	13,33	1,33
	53	14,16	1,42		57	17,98	1,80
	54	12,14	1,21		59	28,14	2,81
	58	17,57	1,76		60	36,58	3,66
	58	18,00	1,80		62	55,46	5,55
	60	25,76	2,58		64	126,41	12,64
	64	54,00	5,40		67	139,71	13,97
	70	176,76	17,68		70	248,91	24,89
	78	172,62	17,26		73	310,89	31,09

Nota bene : Dans ce tableau, les erreurs sont fixées par défaut à 10 %. Elles n'ont en effet pas été calculées pour les résultats des premières missions sur le lac Pavin.

Remarques de notation :

[10⁻⁸ ccSTP/g] : 5,50 [10⁻⁸ ccSTP/g] = 5,50 10⁻⁸ ccSTP/g d'eau

ccSTP/g : Volume gazeux en cm³/g d'eau, déterminé dans les conditions standard de pression (1 atm) et de température (273,15 K).

Résultats pour le lac Pavin

Feuille 2/2 : mission MX-14

Mission	Prof.	⁴ He			²⁰ Ne			²² Ne	
	[m]	[10 ⁻⁸ ccSTP/g]	+/-	[10 ⁻⁸ ccSTP/g] corrigé	[10 ⁻⁷ ccSTP/g]	+/-	[10 ⁻⁸ ccSTP/g] corrigé	[10 ⁻⁸ ccSTP/g]	+/-
MX-14	50	6,54	0,22	<i>6,54</i>	1,65	0,03	<i>1,65</i>	1,72	0,03
	59	16,95	0,58	<i>16,95</i>	1,69	0,03	<i>1,68</i>	1,62	0,03
	60	28,61	0,97	<i>28,61</i>	1,76	0,03	<i>1,72</i>	1,72	0,03
	61	43,99	1,50	<i>43,99</i>	1,68	0,03	<i>1,64</i>	1,72	0,03
	62	104,32	3,14	<i>104,32</i>	2,38	0,06	<i>2,29</i>	2,77	0,17
	65	166,57	5,02	<i>166,57</i>	2,26	0,05	<i>2,15</i>	2,09	0,13
	68	199,25	6,00	<i>199,25</i>	2,03	0,05	<i>1,92</i>	2,18	0,14
	70	248,35	7,48	<i>248,35</i>	2,20	0,05	<i>2,07</i>	2,28	0,14
	74	199,55	6,01	<i>199,55</i>	1,65	0,04	<i>1,56</i>	1,66	0,10
	80	380,88	11,47	<i>367,58</i>	2,76	0,07	<i>2,59</i>	3,04	0,19
	85	123,93	3,73	<i>123,93</i>	1,12	0,03	<i>1,07</i>	1,27	0,08
	90	739,01	22,25	<i>689,78</i>	4,77	0,11	<i>4,02</i>	5,14	0,32

Nota bene : Dans ce tableau, les erreurs ont été calculées. Les données en hélium ⁴He et néon ²⁰Ne indiquées en *italique* correspondent aux valeurs corrigées de la variation de la sensibilité du spectromètre QMS de la ligne Garodiox.

Remarques de notation :

Prof. : Profondeur

[10⁻⁸ ccSTP/g] : 6,54 [10⁻⁸ ccSTP/g] = 6,54 10⁻⁸ ccSTP/g d'eau

ccSTP/g : Volume gazeux en cm³/g d'eau, déterminé dans les conditions standard de pression (1 atm) et de température (273,15 K).

Résultats pour l'accumulation naturelle de Montmiral

Feuille 1/2 : concentrations en ccSTP/g

Numéro d'échantillon	pH	Temp.	Conductivité à 25°C	Carbone Inorganique Dissous (DIC)		$\delta^{13}\text{C}$ PDB		^4He		^{20}Ne		^{22}Ne	
	[-]	[°C]	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	[10^{-3} mol/kg]	+/-	‰	+/-	[10^{-8} ccSTP/g]	+/-	[10^{-7} ccSTP/g]	+/-	[10^{-8} ccSTP/g]	+/-
1	7,52	14,05	723	7,05	0,10	-11,44	0,11	4,82	0,01	1,69	0,06	1,90	0,20
2	7,50	15,60	484	5,93	0,10	-13,00	0,08	5,82	0,06	2,28	0,03	2,47	0,02
3	7,52	15,05	509	6,35	0,09	-12,36	0,06	5,12	0,05	2,10	0,03	2,42	0,02
4	7,48	14,40	494	4,88	0,09	-12,48	0,06	7,77	0,08	2,51	0,03	2,79	0,03
5	7,50	12,95	480	5,96	0,07	-13,21	0,06	5,63	0,15	2,09	0,02	2,11	0,13
6	7,71	15,65	583	6,14	0,11	-9,62	0,06	21,89	0,23	1,87	0,02	2,14	0,02
7	7,21	11,85	555	7,13	0,09	-13,75	0,06	5,65	0,06	2,13	0,03	2,37	0,02
8	7,40	15,80	569	8,07	0,10	-11,64	0,04	6,37	0,07	2,22	0,03	2,64	0,02
9	7,37	15,25	534	6,62	0,07	-12,36	0,07	8,10	0,22	3,03	0,03	3,23	0,19
10	7,51	17,60	524	7,28	0,09	-10,52	0,08	4,82	0,13	1,80	0,02	1,80	0,11
11	7,86	14,50	411	4,91	0,09	-8,59	0,02	7,60	0,21	2,44	0,02	2,38	0,14
12	7,31	14,60	431	5,28	0,05	-8,99	0,03	5,60	0,15	2,11	0,02	2,24	0,13
13	7,28	18,40	471	6,56	0,08	-9,99	0,07	7,76	0,21	2,66	0,03	2,63	0,16
14	7,31	19,15	494	7,50	0,10	-11,05	0,09	11,82	0,32	4,03	0,04	4,10	0,24
15	7,31	13,40	465	5,15	0,09	-12,23	0,01	5,15	0,14	2,22	0,02	2,31	0,14

Remarques de notation :

Temp. : Température

[10^{-3} mol/kg] : 7,05 [10^{-3} mol/kg] = 7,05 10^{-3} mol/kg d'eau

ccSTP/g : Volume gazeux en cm^3/g d'eau, déterminé dans les conditions standard de pression (1 atm) et de température (273,15 K).

Stéphane Lafortune

Doctorat en Géochimie Fondamentale et Appliquée

Institut de Physique du Globe de Paris

Résultats pour l'accumulation naturelle de Montmiral

Feuille 2/2 : concentrations en mol/L

Numéro d'échantillon	Distances par rapport aux forages d'exploration pétrolière			⁴ He		²⁰ Ne		²² Ne	
	SL1 [km]	SL2 [km]	VMo2 [km]	[10 ⁻⁹ mol/L]	+/-	[10 ⁻⁹ mol/L]	+/-	[10 ⁻¹⁰ mol/L]	+/-
1	8,35	11,15	11,40	2,15	0,01	7,53	0,27	8,48	0,89
2	8,50	11,20	5,55	2,60	0,03	10,18	0,13	11,01	0,10
3	8,50	11,20	5,55	2,28	0,02	9,35	0,12	10,78	0,10
4	Puits du domaine hydrogéologique « Plaine de Valence »			3,47	0,04	11,18	0,14	12,43	0,11
5				2,51	0,07	9,33	0,09	9,42	0,56
6				9,76	0,10	8,36	0,10	9,56	0,09
7	10,40	14,60	8,05	2,52	0,03	9,50	0,12	10,57	0,10
8	7,05	2,60	14,70	2,84	0,03	9,88	0,12	11,77	0,11
9	11,40	7,25	17,90	3,61	0,10	13,54	0,13	14,42	0,86
10	11,60	8,20	17,10	2,15	0,06	8,02	0,08	8,02	0,48
11	2,30	6,60	6,80	3,39	0,09	10,90	0,11	10,62	0,63
12	14,35	16,10	11,05	2,50	0,07	9,42	0,09	10,01	0,60
13	4,45	6,10	7,55	3,46	0,09	11,85	0,12	11,75	0,70
14	4,70	5,95	8,00	5,27	0,14	18,00	0,18	18,29	1,09
15	8,15	12,65	3,75	2,30	0,06	9,91	0,10	10,32	0,62

Nota bene : Les distances indiquées ont été estimées sur carte, à vol d'oiseau.

Remarques de notation :

[10⁻⁹ mol/L] : 2,15 [10⁻⁹ mol/L] = 2,15 10⁻⁹ mol/L d'eau

Remerciements

Je souhaiterais saluer ici celles et ceux qui m'ont aidé durant mes trois années de thèse. J'espère n'oublier personne, tout oubli est loin d'être volontaire.

Je tiens à remercier pour leur aide précieuse lors de la construction de la ligne Garodiox, mais aussi tout au long de mon séjour dans les locaux de l'IPGP :

Fabien Guillon, Jean-Louis Militon
Aude Raquin, André Lecomte, Stéphane Moulin
et toute l'équipe de Géochimie et Cosmochimie de l'IPGP.
Je n'oublie pas Yves Gamblin et Antonio Vieira, ainsi que Margarita de Souza et Anne Soulier.

Concernant mon implication dans l'étude du lac Pavin, je tiens à remercier :

Didier Jézéquel et plus globalement toute l'équipe de Géochimie des Eaux de l'IPGP, ainsi que tous les participants du projet ANR « Metanox ».

Concernant mon étude de l'accumulation naturelle de Montmiral, je tiens à remercier :

Anne Battani, de l'IFP et par ordre de rencontre sur le terrain :
M. Cousin, MM. Griot et Mallard
MM. Gelly et Vuillod, Mairie et Syndicat des Eaux (SE) de Saint-Romans
M. Berne, ferme de Rivoiron
M. Guiral, SE de la Plaine de Valence
M. Brunel, SAUR Saint-Marcellin
M^{me} Nury et M. Escoffier, SE de Rochefort-Samson
M. le Maire, MM. Chabert et Revol, Mairie de Saint-Lattier
M. Bonnet, SE de l'Herbasse
M. Chardon, Mairie de Saint-Antoine-l'Abbaye

Je voudrais également remercier les personnes qui m'ont fait confiance en me proposant un sujet de thèse. Je pense à Manuel Moreira et Pierre Agrinier, mes directeurs de thèse, mais aussi à Hubert Catalette et Hélène Schneider, mes correspondants auprès d'EDF.

Je remercie enfin Alain Bonneville, Bernard Lavielle et Philippe Sarda d'avoir accepté de juger mon travail en tant que Président du jury ou Rapporteurs.

Je ne peux pas conclure sans une pensée pour Adam, Fernando et Alexandro... mes ex-(collègues de bureau).

Sables mouvants

Démons et merveilles
Vents et marées
Au loin déjà la mer s'est retirée
Et toi
Comme une algue doucement caressée par le vent
Dans les sables du lit tu remues en rêvant
Démons et merveilles
Vents et marées
Au loin déjà la mer s'est retirée
Mais dans tes yeux entr'ouverts
Deux petites vagues sont restées
Démons et merveilles
Vents et marées
Deux petites vagues pour me noyer.

Jacques Prévert, *Paroles*

« Il ne peut y avoir ni vraie liberté ni justice dans une société si l'égalité n'est pas réelle. »

Condorcet, *Journal d'instruction sociale* (1793)

Ce travail de doctorat a bénéficié d'un financement EDF.

Avec le soutien financier du Programme de Recherches IPGP – Total – Schlumberger sur le stockage géologique du CO₂.

Avec les soutiens financiers de l'ADEME et de l'ANR.

Ces travaux ont été primés par l'ADEME et le magazine *La lettre de l'environnement* (n°433 du 12 novembre 2007), dans le cadre du **Prix des Techniques Innovantes pour l'Environnement 2007**.

Stéphane LAFORTUNE
Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)
www.ipgp.jussieu.fr
Décembre 2007

VERSION FINALE

